

# Synthese, Struktur und Reaktivität von neuartigen Erdalkalimetall- Carben-Komplexen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.

dem Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
Lars Orzechowski  
aus Duisburg

August 2009



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom August 2005 bis zum April 2009 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Sjoerd Harder im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Sjoerd Harder
2. Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz

Vorsitzender: Prof. Dr. Hans-Curt Flemming

Tag der Disputation: 15.10.2009



Ich versichere, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe.



# Inhaltsverzeichnis

## 1. Kapitel

<b>Einleitung .....</b>	<b>1–16</b>
1.1 Metall-Carben-Komplexe .....	1
1.2 Klassifizierung, Bindungsverhältnisse und Reaktivität von Fischer- und Schrock-Carben-Komplexen .....	2
1.3 Grubbs Ruthenium-Carben-Komplexe .....	3
1.4 Anwendungen .....	4
1.5 Bis(phosphoranimino)methancarbene .....	8
1.6 Carben-Komplexe der schweren Erdalkalimetalle .....	10
1.7 Aufgabenstellung .....	12
1.8 Allgemeine Anmerkungen zum experimentellen Teil .....	12
1.8.1 Allgemeine experimentelle Vorgehensweise .....	12
1.8.2 NMR-Spektroskopie .....	13
1.8.3 Röntgenstrukturanalyse .....	14
1.8.4 Elementaranalyse .....	14
1.8.5 Massenspektroskopie .....	15
1.9 Literaturverzeichnis .....	15

## 2. Kapitel

<b>Synthese, Struktur und Reaktivität von dimeren Calcium-Carben-Komplexen .....</b>	<b>17–37</b>
2.1 Synthese und Struktur des dimeren Calcium-Carben-Komplexes .....	17
2.2 Ladungsverteilung im zweifach deprotonierten Bis(phosphoranimino)methan-Liganden .....	21
2.3 DFT- und NPA-Studien zur Ladungsverteilung im Ligandensystem .....	23
2.4 Reaktivität des dimeren Calcium-Carbens gegenüber ungesättigten Verbindungen ...	27
2.5 Zusammenfassung .....	32
2.6 Experimenteller Teil .....	33
2.7 Literaturverzeichnis .....	36

### 3. Kapitel

<b>Synthese, Struktur und Reaktivität von monomeren Calcium-Carben-Komplexen.....</b>	<b>39–65</b>
3.1 Einführung .....	39
3.2 Synthese und Struktur des monomeren Calcium-Carben-Komplexes.....	39
3.3 Reaktivität des monomeren Calcium-Carbens gegenüber ungesättigten Verbindungen .....	42
3.4 Katalytische Trimerisierung von Isocyanaten mit dem Calcium-Carben-Komplex.....	47
3.5 Reaktivität des monomeren Calcium-Carbens gegenüber protischen Verbindungen ..	49
3.6 Intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten .....	53
3.7 Vergleich der Ca-C-Bindungslängen in unterschiedlich koordinierten Ca-Komplexen .....	56
3.8 Schlussfolgerungen .....	59
3.9 Experimenteller Teil .....	60
3.10 Literaturverzeichnis .....	64

### 4. Kapitel

<b>Synthese, Struktur und Reaktivität von Borano-substituierten Calcium-Carben-Komplexen.....</b>	<b>67–82</b>
4.1 Einführung .....	67
4.2 Synthese und Struktur des Borano-substituierten Calcium-Carben-Komplexes .....	68
4.3 Ladungsverteilung im zweifach deprotonierten Ligandsystem .....	73
4.4 DFT- und NPA-Studien zur Ladungsverteilung im Ligandsystem .....	74
4.5 Reaktivität des Borano-substituierten Calcium-Carben-Komplexes gegenüber ungesättigten Substraten.....	77
4.6 Zusammenfassung.....	79
4.7 Experimenteller Teil .....	80
4.8 Literaturverzeichnis .....	82

### 5. Kapitel

<b>Synthese, Struktur und Reaktivität von Barium-Carben-Komplexen.....</b>	<b>83–100</b>
5.1 Einführung .....	83
5.2 Synthese und Struktur eines dimeren Barium-Carben-Komplexes .....	84



5.3 Synthese und Struktur eines monomeren Barium-Carben-Komplexes .....	89
5.4 Reaktivität des monomeren Barium-Carbens gegenüber ungesättigten Verbindungen .....	92
5.5 Auffälligkeiten im $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von PCP-Carben-Komplexen .....	95
5.6 Zusammenfassung/Schlussfolgerungen.....	96
5.7 Experimenteller Teil .....	97
5.8 Literaturverzeichnis .....	99

## 6. Kapitel

<b>Methandiid-Komplexe der schweren Alkalimetalle .....</b>	<b>101–127</b>
6.1 Einleitung .....	101
6.2 Strategie zur Synthese von geminalen dimetallierten Verbindungen mit Alkalimetallen .....	103
6.3 DFT-Studien zur Struktur und Stabilität von geminalen dimetallierten Verbindungen mit Alkalimetallen.....	104
6.4 Synthese und Struktur von Methandiid-Komplexen der schweren Alkalimetalle .....	107
6.5 Zusammenfassung .....	118
6.6 Experimenteller Teil .....	119
6.7 Literaturverzeichnis .....	126

## 7. Kapitel

<b>Metalocen-Komplexe der schwereren Erdalkalimetalle Strontium und Barium mit extrem sperrigen Substituenten .....</b>	<b>129–141</b>
7.1 Einführung .....	129
7.2 Synthese und Struktur von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$ und $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$ .....	131
7.3 Schlussfolgerungen.....	139
7.4 Experimenteller Teil .....	140
7.5 Literaturverzeichnis .....	140

## 8. Kapitel

<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>143–146</b>
-----------------------------	----------------

<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>147–148</b>
-----------------------------------	----------------

## Anhang

### A1 Kristallstrukturdaten ..... 149–185

#### A1.1 Allgemeines.....149

#### A1.2 Kapitel 2

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ .....149

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ .....150

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot \text{O}=\text{CPh}_2$ .....151

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{Adamantyl})_2$ .....152

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O}]\text{Ca}]_2$ .....153

#### A1.3 Kapitel 3

$(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$ .....154

$(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca} \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{O}=\text{CPh}_2)$ .....155

$\{[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$ .....156

$(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)\text{CH}-\text{Ca}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ .....157

#### A1.4 Kapitel 4

$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})$ .....158

$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca} \cdot (\text{THF})]_2$ .....159

$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{adamantyl})$ .....160

#### A1.5 Kapitel 5

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$ .....161

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba} \cdot \text{THF}]_2$ .....162

$(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba} \cdot (\text{THF})_3$ .....163

$[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O}]_2\text{Ba}_2 \cdot \text{THF}$ .....164

#### A1.6 Kapitel 6

$[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CK}_2]_2 \cdot (\text{THF})_4$ .....165

$[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CRb}_2]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .....166

$(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2(\text{H})\text{CCs}$ .....167

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs} \cdot (\text{THF})]_2$ .....168

$(3-\text{Cs}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cs})_2 \cdot (\text{THF})_4$ .....169

## A1.7 Kapitel 7

(Cp <sup>BIG</sup> ) <sub>2</sub> Ba.....	170
(Cp <sup>BIG</sup> ) <sub>2</sub> Sr.....	171

## A2 Trimerisierung von Isocyanaten .....172

### A3 Theoretische Berechnungen

A3.1 Berechnungen im Kapitel 2.....	173
A3.2 Zusammenfassung der berechneten Ergebnisse im Kapitel 7.....	173
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> D <sub>2d</sub> .....	173
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> (niedrigeres Minimum) .....	173
[H <sub>2</sub> CNa <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> .....	174
[H <sub>2</sub> CNa <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum) .....	174
[H <sub>2</sub> CK <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> D <sub>2d</sub> .....	175
[H <sub>2</sub> CK <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum).....	175
[H <sub>2</sub> CRb <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> D <sub>2d</sub> .....	176
[H <sub>2</sub> CRb <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum) .....	176
[H <sub>2</sub> CCs <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> D <sub>2d</sub> .....	177
[H <sub>2</sub> CCs <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum).....	177
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CNa <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2</sub> .....	178
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CNa <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> (niedrigeres Minimum) .....	178
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CK <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>s</sub> .....	179
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CK <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>2h</sub> (lower minimum) .....	179
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CRb <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (niedrigstes beobachtetes Minimum).....	180
[H <sub>2</sub> CLi <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> CCs <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> C <sub>s</sub> (niedrigstes beobachtetes Minimum) .....	180
[LiOH] <sub>4</sub> T <sub>d</sub> .....	181
[NaOH] <sub>4</sub> T <sub>d</sub> .....	181
[KOH] <sub>4</sub> T <sub>d</sub> .....	182
[RbOH] <sub>4</sub> T <sub>d</sub> .....	182
[CsOH] <sub>4</sub> T <sub>d</sub> .....	183
[LiOH / NaOH] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> .....	183
[LiOH / KOH] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> .....	184
[LiOH / RbOH] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> .....	184
[LiOH / CsOH] <sub>2</sub> C <sub>2v</sub> .....	185

<b>Publikationsliste.....</b>	<b>187</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>189</b>
<b>Lebenslauf .....</b>	<b>191</b>



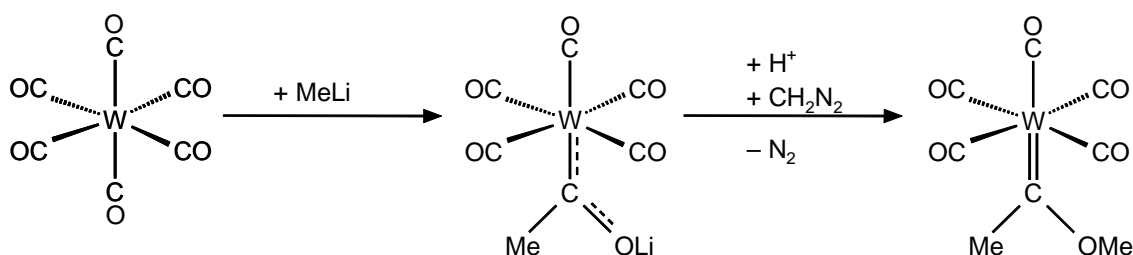


# 1. Kapitel

## Einleitung

### 1.1 Metall-Carben-Komplexe

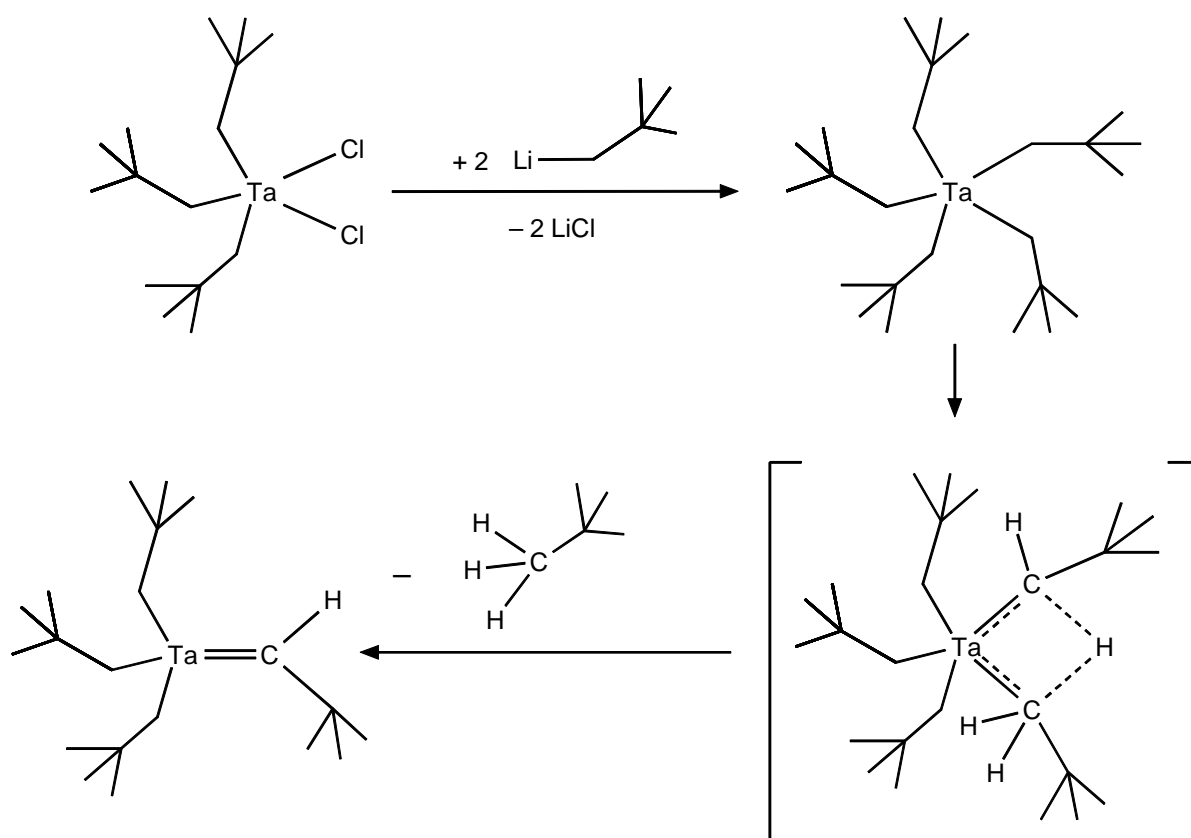
Enthält eine Verbindung eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, so wird sie als Metall-Carben-Komplex bezeichnet. Der erste Komplex dieser Art wurde 1964 von Fischer und Maasböl vorgestellt.<sup>1</sup> Durch den nukleophilen Angriff von Methyllithium an einem Carbonyl-Liganden von  $\text{W(CO)}_6$  erhält man  $(\text{CO})_5\text{WC(Me)OLi}$ . Protonierung und anschließende Methylierung mit Diazomethan führte zu  $(\text{CO})_5\text{W=C(Me)OMe}$  (Schema 1.1).



**Schema 1.1:** Synthese des ersten Metall-Carben-Komplexes nach Fischer.

Die sogenannten Fischer-Carben-Komplexe zeichnen sich durch Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen aus und tragen Heteroatome (wie O und N) am Carben-Kohlenstoffatom. Diese Heteroatome besitzen  $\pi$ -Donor-Eigenschaften und sind für die Stabilisierung des Carbens verantwortlich.

1974 stellte Schrock eine zweite Art von Carben-Komplexen vor.<sup>2</sup> Nach Reaktion von zwei Äquiv. Neopentyllithium mit Trineopentyltantaldichlorid wurde eine gut lösliche orange Verbindung erhalten, die als  $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{Ta=C(H)CMe}_3$  charakterisiert werden konnte (Schema 1.2). Aus der Zwischenstufe wird nach  $\alpha$ -H-Abstraktion ein Äquiv. Neopentan abgespalten.



**Schema 1.2:** Synthese des ersten Schrock-Carben-Komplexes.

Schrock-Carben-Komplexe besitzen ein Metallzentrum in einer höheren Oxidationsstufe und H bzw. C als Substituenten, also keine stabilisierenden Reste, am Carben-Kohlenstoffatom. Sie werden auch als Alkyliden-Komplexe bezeichnet.

Aufgrund der hohen katalytischen Aktivität besteht ein großes Interesse an Metall-Carben-Komplexen. Sie haben sich zu einem bedeutenden Werkzeug in der organischen Chemie entwickelt.<sup>3</sup>

## 1.2 Klassifizierung, Bindungsverhältnisse und Reaktivität von Fischer- und Schrock-Carben-Komplexen

Die von Fischer und Schrock gefundenen Metall-Carbene unterscheiden sich in den Bindungsverhältnissen und dadurch auch in ihrer Reaktivität. Beiden Komplexklassen liegen unterschiedliche Carbene zugrunde. Allgemein erfolgt eine Einteilung in Fischer- und Schrock-Carben-Komplexe. Fischer-Carbene basieren auf einem Singulett-Carben, Schrock-Carbene dagegen auf einem Triplett-Carben (Abb. 1.1).



Das Singulett-Carben in Fischer-Komplexen weist zwei gepaarte Elektronen im  $sp^2$ -Hybridorbital auf. Dieses kann mit einem leeren Orbital des Metalls eine  $\sigma$ -Donorbindung eingehen. Die  $\pi$ -Rückbindung erfolgt dann aus einem besetzten  $d$ -Orbital des Metalls in das leere  $p$ -Orbital des Carben-Kohlenstoffes (Abb. 1.1). Da die  $\sigma$ -Donorbindung dominiert, trägt der Carben-Kohlenstoff eine positive Ladung und reagiert so elektrophil (Abb. 1.2).

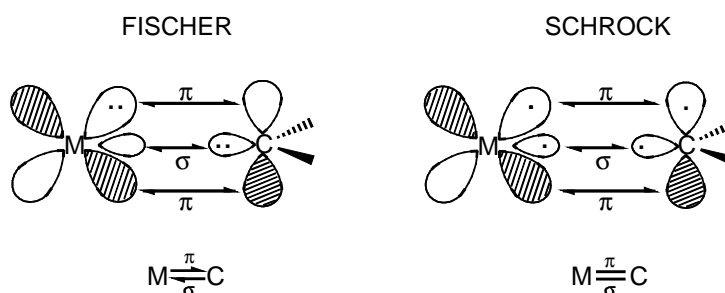


Abb. 1.1: Bindungsverhältnisse in Metall-Carben-Komplexen.

In Schrock-Carbenen besitzt das Triplett-Carben hingegen je ein Elektron in dem  $sp^2$ -Hybridorbital und in dem  $p$ -Orbital. Diese Orbitale können dann mit besetzten Orbitalen des Metalls wechselwirken. Es werden zwei kovalente Bindungen gebildet, wobei diese zum Kohlenstoff hin polarisiert sind und ihm eine negative Ladung verleihen (Abb. 1.1). Der Carben-Kohlenstoff reagiert also nukleophil (Abb. 1.2).

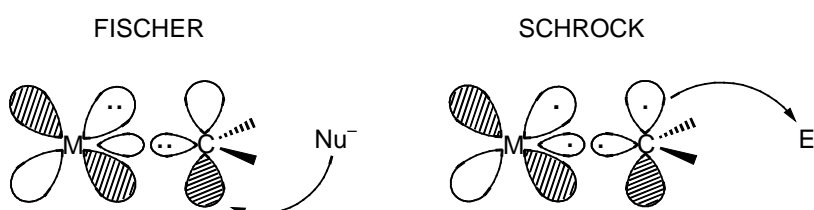
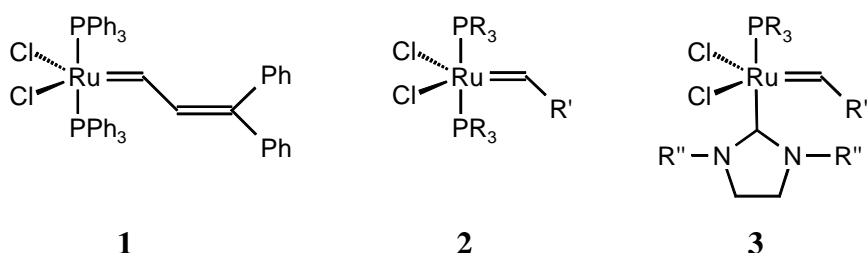


Abb. 1.2: Reaktivitätsmuster von Metall-Carben-Komplexen.

### 1.3 Grubbs Ruthenium-Carben-Komplexe

Grubbs entwickelte Metall-Carben-Komplexe auf Basis von Ruthenium. Diese Komplexe gehören zur Klasse der Schrock-Katalysatoren zeigen aber im Vergleich zu ihnen eine geringere Aktivität. Sie besitzen allerdings eine höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Der erste dieser Ruthenium-Carben-Komplexe (**1**) wurde 1992 von Grubbs *et al.* vorgestellt.<sup>4</sup> Der Komplex war aktiv in der ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization,

Ring öffnende Metathese-Polymerisation) von Norbornen. Durch die Verwendung von Diazoalkanen als Carbenquelle konnten 1995 einfacher zugängliche Komplexe synthetisiert werden. Diese werden als Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation (**2**) (mit R': H, Aryl oder Alkyl) bezeichnet. Sie zeichnen sich durch höhere Aktivitäten sowohl in der ROMP und der RCM (Ring Closing Metathesis, Ringschlussmetathese) aus. Durch CM (Cross Metathesis, Kreuzmetathese) von  $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}(\text{PCy}_3)_2$  mit Alkenen wurde auch eine Vielzahl von weiteren Alkylden-Komplexen zugänglich.<sup>5</sup>



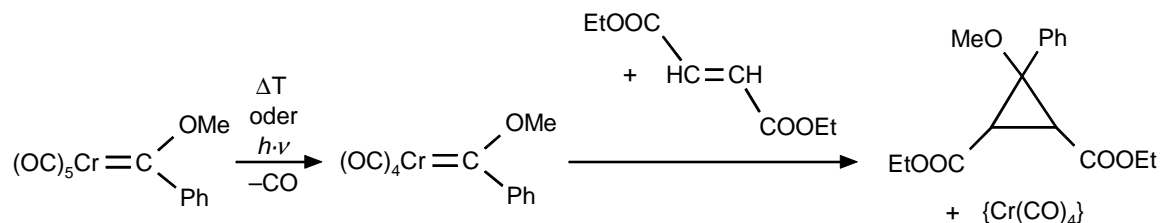
Aufgrund der geringeren Aktivität der Grubbs-Katalysatoren der ersten Generation im Vergleich zu den Schrock-Komplexen, führten Grubbs *et al.* 1999 eine weitere Generation an Ruthenium-Komplexen ein. Einer der Phosphin-Liganden wurde dabei durch ein NHC-Liganden (N-heterocyclisches Carben) ausgetauscht (**3**). Diese neue Generation von Katalysatoren sind luft- und wassertolerant und zeigen bei erhöhten Temperaturen auch gesteigerte Reaktivität, die nicht nur mit der von Schrock-Carben-Komplexen vergleichbar ist, sondern diese noch übertrifft. Außerdem sind die Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation in Metathesereaktionen mit tri- und tetrasubstituierten Olefinen aktiv.<sup>6</sup>

### 1.4 Anwendungen

Metallcarbene finden in vielen industriellen Verfahren und synthetischen Umwandlungen Anwendung. Hierbei wird auch die unterschiedliche Reaktivität der beiden Komplexklassen deutlich. Während Fischer-Carbene als Reagenzien in der Cyclopropanierung und in der Synthese von  $\beta$ -Lactamen und Naphthochinonen eingesetzt werden, dienen Schrock-Carbene hauptsächlich als Katalysatoren in Alkenmetathesereaktionen und als sog. Tebbe-Reagenz.

## Cyclopropanierung:

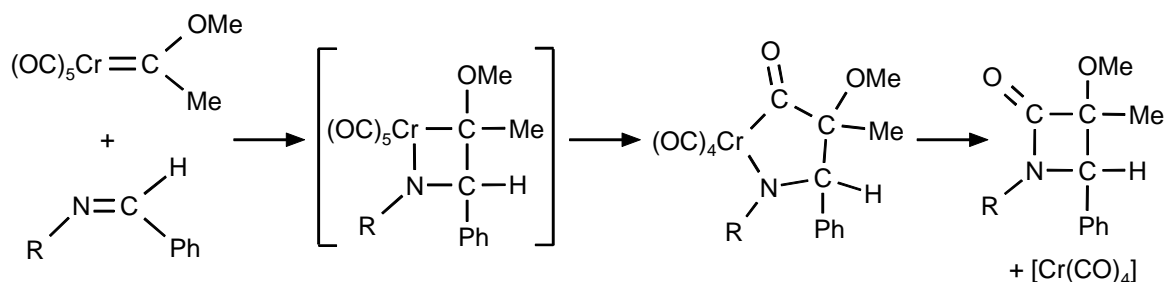
Durch Reaktion von Fischer-Carbenen mit Olefinen kommt es zu einer Carbenübertragung und dadurch zur Bildung von Cyclopropanderivaten (Schema 1.3).<sup>7</sup>



**Schema 1.3:** Cyclopropanierung von 2-Methylpropen.

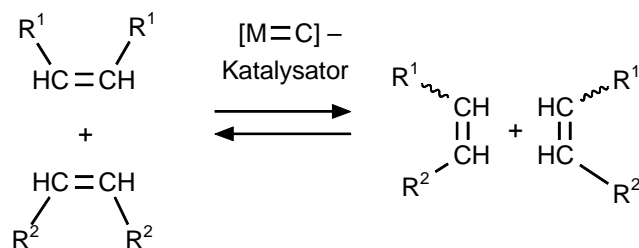
Synthese von  $\beta$ -Lactamen:

Anregung durch Licht überführt hier ein Fischer-Carben in einen angeregten Zustand, in dem das Carben-Kohlenstoffatom nukleophilen Charakter besitzt. Dieser greift dann den elektrophilen Kohlenstoff des Imins an. Der Angriff des Stickstoffs am Chrom führt zur metall-azyklischen Zwischenstufe. Nach CO-Insertion und reduktiver Eliminierung wird dann das  $\beta$ -Lactam gebildet. Außerdem entsteht eine CO-arme Chrom-Spezies (Schema 1.4).<sup>8</sup>



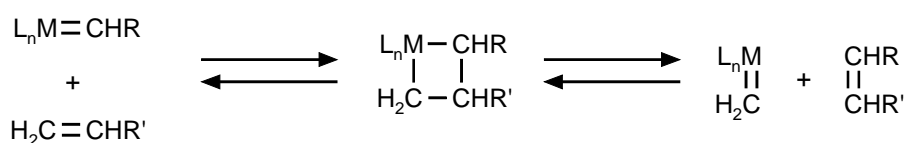
**Schema 1.4:** Synthese von  $\beta$ -Lactamen mit Chrom-Carben-Komplexen.

Im Gegensatz zu den Fischer-Carbenen kommt es bei Schrock-Carbenen durch Reaktion mit Olefinen zu einer Metathesereaktion (Schema 1.5). Bei einer Olefinmetathese kommt es zu einer Umstellung der Alkylideneinheiten ( $=\text{CR}_2$ ). Diese Einheiten werden katalytisch zwischen zwei Olefinen ausgetauscht.



Schema 1.5: Olefinmetathese

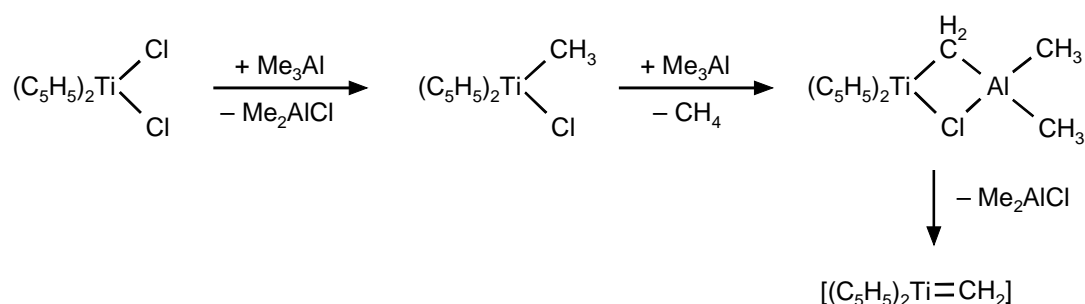
Durch [2+2]-Cycloaddition addiert das Metall-Carben das Olefin. Es bildet sich ein Metallacyclobutan als Intermediat. Dieses kann nun unter Rückbildung der Edukte oder unter Bildung eines neuen Carben-Komplexes und eines neuen Olefins den Ring wieder öffnen (Chauvin-Mechanismus, Schema 1.6). Es handelt sich hierbei also um Gleichgewichtsreaktionen.



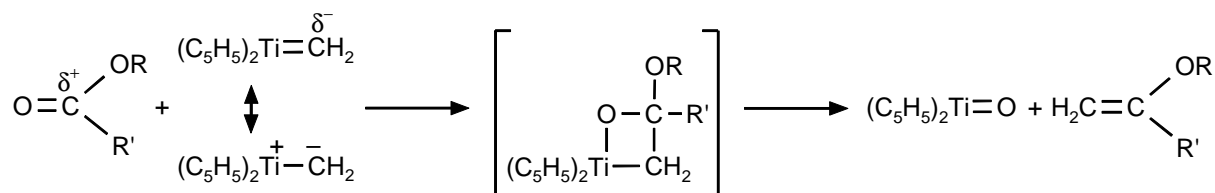
Schema 1.6: Chauvin-Mechanismus

Tebbe-Reagenz:<sup>9</sup>

Aus der luftstabilen Vorstufe Titanocendichlorid wird *in situ* mit einer toluolischen Trimethylaluminium-Lösung über eine Zwischenstufe (Ti-Al-Komplex) die Titan-Alkyliden-Verbindung gebildet (Schema 1.7).

Schema 1.7: *in situ*-Bildung des Tebbe-Reagenzes.

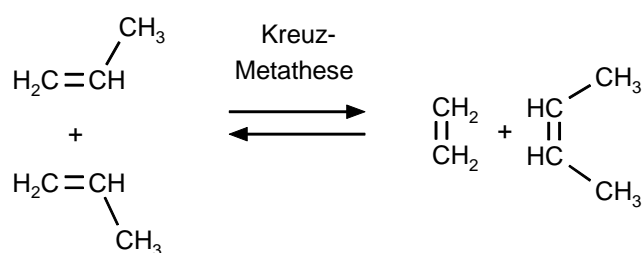
Analog zum Wittig-Reagenz ( $\text{Ph}_3\text{PCH}_2$ ) wird das Tebbe-Reagenz dann zur Methylenierung von Carbonyl-Funktionen eingesetzt. Das Tebbe-Reagenz ist im Gegensatz zum Wittig-Reagenz auch in der Lage Ester zu methylenieren (Schema 1.8).



**Schema 1.8:** Methylenierung von Estern mit dem Tebbe-Reagenz.

Phillips-Triolefin-Prozess (1966-1971):<sup>10</sup>

Der Phillips-Triolefin-Prozess stellte die erste technische Anwendung der Olefin-Metathese dar. Hierbei wurde Propen in Ethen und 2-Buten umgewandelt (Schema 1.9). Aus wirtschaftlichen Gründen wurde die Anlage (Kapazität 30000 t/a) 1972 wieder geschlossen.



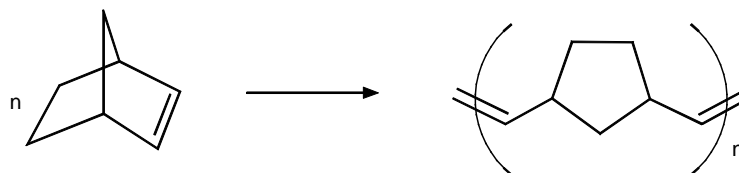
**Schema 1.9:** Phillips-Triolefin-Prozess.

Shell Higher Olefins Process (SHOP):<sup>11</sup>

Hierbei werden aus Ethen lineare  $\alpha$ -Olefine hergestellt. Der gesamte Prozess beinhaltet die Oligomerisierung, die Isomerisierung und die Metathese von Alkenen. Nach der Ethen-oligomerisierung werden die linearen  $\alpha$ -Olefine mit Kettenlänge von  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$  abgetrennt und vermarktet. Kürzer- und länger-kettige  $\alpha$ -Olefine werden zunächst zu internen Olefinen isomerisiert und dann mittels Metathesereaktion in  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ -Olefine umgewandelt.

Norsorex-Prozess:<sup>12</sup>

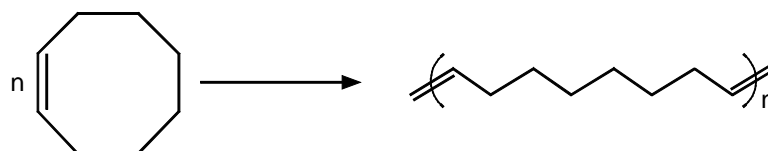
Polynorbonen stellt das älteste produzierte Polyalkenamer dar. Es dient als gummiartiges Vulkanisat (für Schwingungs- und Geräuschdämmungsmassen) und wird zum Aufsaugen von ausgelaufenem Öl verwendet. Es wird im Norsorex-Prozess durch ROMP mit einem Wolfram-Katalysator hergestellt (Schema 1.10).



**Schema 1.10:** Norsorex-Prozess.

Vestenamer-Verfahren:<sup>13</sup>

Das Vestenamer-Verfahren stellt ein weiteres Beispiel für eine industriell angewandte ROMP dar. Hierbei wird Cycloocten mittels Metathese polymerisiert (Schema 1.11). Es entsteht ein Polyoctenamer, das als Verarbeitungshilfe und Weichmacher für Kautschuke eingesetzt wird.

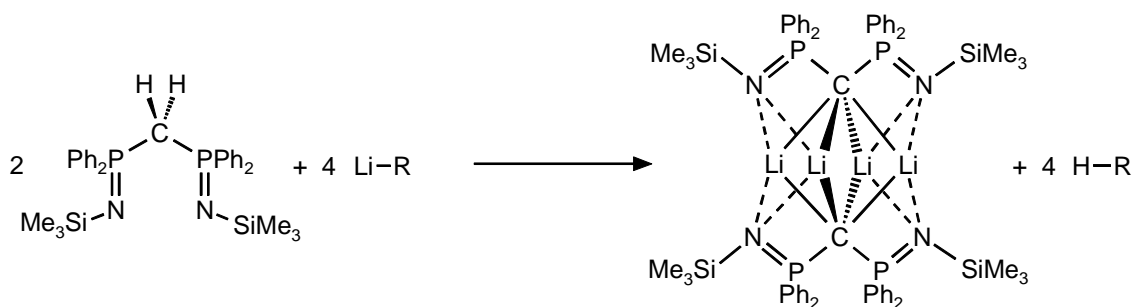


**Schema 1.11:** ROMP von Cycloocten im Vestenamer-Verfahren.

Für die Errungenschaften und die Erkenntnisse zur Metathese wurden Y. Chauvin, R. R. Schrock und R. H. Grubbs 2005 der Nobelpreis in Chemie verliehen.

### 1.5 Bis(phosphoranimino)methancarbene

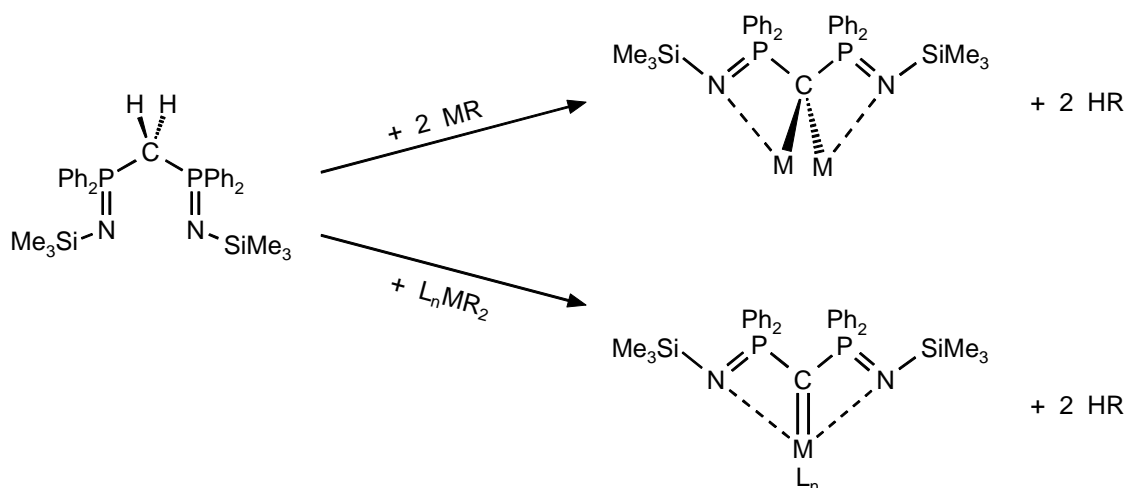
1999 synthetisierten Cavell *et al.* und Stephan *et al.* unabhängig voneinander den ersten Bis(phosphoranimino)methandiid-Komplex (Schema 1.12).<sup>14</sup> Hierbei handelte es sich um eine Dilithium-Verbindung. Das zentrale Kohlenstoffatom trägt Phosphorreste. Die hohe negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom wird somit stabilisiert. Die Imino-Gruppen bieten Donoreigenschaften zur Koordination am Metall und zur Sättigung der Koordinations-sphäre. Im Festkörper bildet der Komplex ein Dimer.



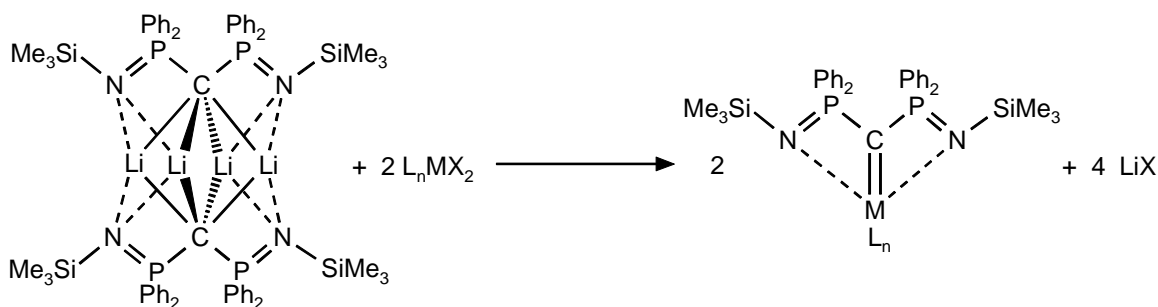
**Schema 1.12:** Synthese des ersten Bis(phosphoranimino)methandiid-Komplexes. R: Ph oder Me.

Auf diesem Liganden basierend wurden in den folgenden Jahren verschiedene Metall-Komplexe synthetisiert. Dabei wurden zwei Strategien verfolgt:

1. Direkte Deprotonierung des Liganden mit einer Organometallbase:



2. Salzmetathese der Dilithioverbindung mit einem Organometalldihalogenid:



Die erste Strategie geht vom einfach herzustellenden Liganden aus. Dieser wird mittels einer basischen metallorganischen Verbindung deprotoniert. Hierbei muss diese Verbindung basisch genug sein um beide Protonen vom Liganden zu abstrahieren ( $pK_{a1} = 15-20$ ,  $pK_{a2} = 30-35$ ; beide abgeschätzt, da keine Literaturdaten vorhanden sind).

Bei der zweiten Methode muss zunächst der Dilithium-Komplex synthetisiert werden. Dieser wird dann mit Organometallhalogeniden umgesetzt, wobei Lithiumhalogenid als Nebenprodukt frei wird.

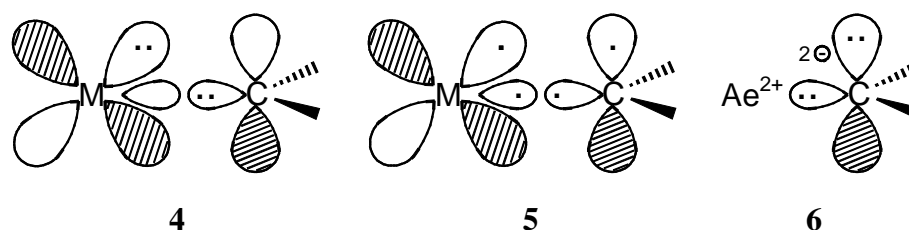
In den letzten Jahren wurden viele neue Komplexe mit dem Bis(phosphoranimino)methan-Liganden und verschiedenen Metallen (z. B. mit den Übergangsmetallen Ti, Cr, Mn, Fe, Zr, Hf, Pt, Sm) publiziert.<sup>15</sup> Aber auch Strukturen von Verbindungen mit Hauptgruppenmetallen wie Pb und Sn wurden veröffentlicht.<sup>16</sup>

### 1.6 Carben-Komplexe der schweren Erdalkalimetalle

Das Konzept von Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ist in der metallorganischen Chemie der Übergangsmetalle sehr gut etabliert.<sup>17</sup> Besonders Übergangsmetall-Carbene haben umfassende Anwendungen in der organischen Synthese und der Katalyse gefunden (siehe Kapitel 1.4).<sup>18</sup> Sie werden in zwei Klassen eingeteilt. Zum einen in Fischer-Carbene, welche auf einem Singulett-Carben (**4**) basieren, zum anderen in Schrock-Carbene, die auf einem Triplett-Carben (**5**) basieren. Diese Arten der Bindung, in denen *d*-Orbitale eine wesentliche Rolle spielen, bestimmen weitgehend ihr chemisches Verhalten und wurden in Kapitel 1.2 ausführlich diskutiert. Erdalkalimetall-Carbene, definiert als  $Ae=CR_2$  (mit Ae = Erdalkalimetall), sind wenig bekannt. Lediglich die leichteren Vertreter der Reihe wurden untersucht.  $Be=CH_2$  und  $Mg=CH_2$  wurden durch IR-Spektroskopie in einer Argon-Matrix bei niedrigen Temperaturen charakterisiert.<sup>19</sup> Durch  $\alpha$ -Eliminierung von Methan aus  $Me_2Mg$  erhielt Ziegler  $Mg=CH_2$  und zeigte das dieses Magnesium-Carben in der Ethen-Polymerisation aktiv ist.<sup>20</sup> Bickelhaupt *et al.* synthetisierte  $Mg=CH_2$  durch Disproportionierung des Di-Grignards  $CH_2(MgBr)_2$  und zeigte sein Potential als „Building Block“ in der metallorganischen Synthese.<sup>21</sup> Von Berechnungen am einfachen Carben  $Ca=CH_2$ <sup>22</sup> einmal abgesehen, sind keinerlei Daten für die schwereren Erdalkalimetall-Carbene verfügbar (Von der Betrachtung der Erdalkalimetall-Carbene sind Komplexe, die neutrale N-Heterocyclische

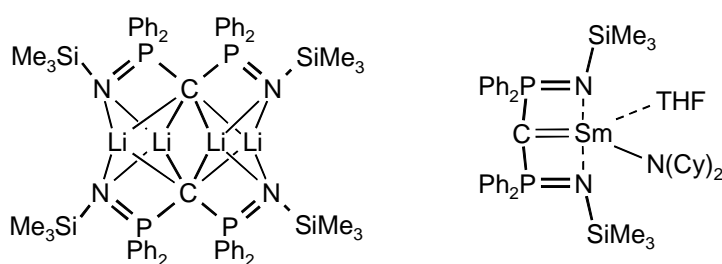


Carben-Liganden enthalten ausgeschlossen, da sie eine andere Klasse von Verbindungen darstellen<sup>23</sup>).



Im Gegensatz zu Übergangsmetall-Carbenen sind solche Erdalkalimetall-Carbene hoch ionische Spezies mit einer erheblichen Konzentration der negativen Ladung auf dem Carben-Kohlenstoff (**6**). Deshalb sollten sie besser als Methandiide ( $\text{H}_2\text{C}^{2-} \text{Ae}^{2+}$ ) bezeichnet werden. Obwohl das Konzept der Doppelbindung normalerweise nur für kovalente Systeme angewandt wird, können die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen im ionischen (**3**) auch als Doppelbindung betrachtet werden, denn die elektrostatische Bindungsenergie ist proportional zu der Ladung auf den beteiligten Ionen (aus dem Coulombschen Gesetz lässt sich folgende Beziehung herleiten:  $E_{\text{ionisch}} \sim \frac{Q_{\text{Ca}} \cdot Q_{\text{C}}}{d(\text{Ca} - \text{C})}$ , wobei  $E_{\text{ionisch}}$  die ionische Bindungsenergie,  $Q$  die Ladung auf dem jeweiligen Ion und  $d$  der Abstand zwischen den Atomen ist).

Bisher sind keine strukturellen Informationen zu Erdalkalimetall-Carbenen bekannt. Ähnlich wie  $\text{H}_2\text{CLi}_2$ <sup>24</sup> werden diese hoch ionischen Verbindungen im Festkörper voraussichtlich polymer sein. Vor kurzem wurden einige stabilisierte molekulare Dilithio-Methandiide strukturell charakterisiert.<sup>25,26</sup> Die Verwendung des Bis(phosphoranimino)methan-Liganden  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>27</sup> in der Synthese des wohldefinierten Dilithio-Methandiid-Komplexes<sup>26</sup>  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  und des Lanthan-Carben-Komplexes<sup>28</sup>  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Sm}(\text{NCy})_2 \cdot \text{THF}$  (Abb. 1. 3), gab den Anlass diesen Liganden auch in der Synthese eines Calcium-Carbens zu testen.



**Abb. 1. 3:** Struktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Sm}(\text{NCy})_2 \cdot \text{THF}$ .

### 1.7 Aufgabenstellung

Zu Beginn dieser Arbeit waren keine Erdalkalimetall-Carben-Komplexe bekannt. Ziel war demnach deren Synthese, Isolierung und Charakterisierung, sowie die Erforschung deren Reaktivitäten. Somit sollte ein erster Einblick in deren Struktur und Reaktionsverhalten gewonnen werden. Außerdem waren Untersuchungen zur Isolierung (d. h. Kristallisation) von geminal dimetallierten Kohlenstoffatomen mit den schwereren Homologen der Alkalimetalle durchzuführen. Auch eine Einsicht in deren Strukturen wäre sehr interessant, da bisher keinerlei Komplexe dieser Art bekannt sind.

Da die Arbeitsgruppe Harder an strukturellen Informationen zu Sandwichkomplexen mit sterisch stark anspruchsvollen Cyclopentadien-Liganden interessiert ist, wurde die Aufgabenstellung auf die Isolierung und den strukturellen Vergleich von Barium- und Strontium-Verbindungen mit diesem Ligandsystem erweitert.

### 1.8 Allgemeine Anmerkungen zum experimentellen Teil

#### 1.8.1 Allgemeine experimentelle Vorgehensweise

Alle Experimente wurden unter Verwendung von Schlenk-Techniken unter Argon Inertgas-Atmosphäre an einer Hochvakuum-Linie oder in einer Glove-Box (Model Unilab der Firma MBraun GmbH) unter Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt (N<sub>2</sub> 5.0 und Ar 5.0 der Firma Air Liquide). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gebräuchlichen Methoden unter Schutzgas getrocknet, destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.<sup>29</sup> Bei Reaktionen zu sehr empfindlichen Zielverbindungen wurden Lösungsmittel entweder vor Gebrauch frisch destilliert oder über Na/K-Legierung gelagert.

Diethylether, THF, Benzol:	Natrium (Indikator: Benzophenon)
Toluol:	Natrium
Pentan, Hexan, Chloroform,	
Dichlormethan:	Calciumhydrid
Cyclohexan:	Calciumhydrid, BuLi/DPE
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> :	Na/K-Legierung (Indikator: Benzophenon)
C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> :	Na/K-Legierung (Indikator: Benzophenon)
THF- <i>d</i> <sub>8</sub> :	Na/K-Legierung (Indikator: Benzophenon)

Die kommerziell erwerblichen Ausgangsverbindungen wurden von Acros, Fluka, Eurisotop oder Aldrich bezogen. Diese wurden dann über Nacht über  $\text{CaH}_2$  getrocknet (feste Substanzen in Lösung, flüssige Substanzen in Masse). Feststoffe (überschüssiges  $\text{CaH}_2$  und entstandenes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) wurden durch Destillation unter Schutzgas oder durch Zentrifugation abgetrennt. Bei festen Substanzen in Lösung wurden diese unter Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit und danach unter Hochvakuum getrocknet.

### 1.8.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Bruker DRX 500 oder Bruker DPX 300 durchgeführt.

Zur Signalzuordnung und der besseren Strukturaufklärung wurden von verschiedenen Verbindungen zweidimensionale Spektren aufgenommen. Hierzu wurden HMQC (Heteronuclear Correlation Through Multiple Quantum Coherence), HMBC (Heteronuclear Multibond Correlation) und DQF-COSY (Double Quantum Filtered Correlation Spectroscopy) angewendet. Die zweidimensionalen Spektren wurden freundlicherweise von Herrn H. Bandmann (Universität Duisburg-Essen) aufgenommen.

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Als interner Standard für die chemische Verschiebung diente jeweils das Lösungsmittelsignal:

	$^1\text{H}$ :	$^{13}\text{C}$ :
$\text{C}_6\text{D}_6$ :	7.16	128.0
THF- $d_8$ :	1.73, 3.58	25.2, 67.4
$\text{CDCl}_3$ :	7.26	77.0
$\text{C}_7\text{D}_8$ :	2.03, 6.98, 7.00, 7.09	20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5

Als Referenz für die  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie wurde als externen Standard gegen eine 85%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Probe im gleichen Lösungsmittel gemessen.

Im Fall der  $^{11}\text{B}$ -Spektren wurde, gemäß der IUPAC Recommendations 2001, indirekt gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  referenziert.<sup>30</sup>

Die Angaben zu den Multiplizitäten werden wie allgemein üblich abgekürzt:

s: Singulett	quin : Quintett
d: Dublett	sext: Sextett
t: Triplett	sept: Septett
q: Quartett	m: Multiplett
br: breites Signal	
Vorsilbe b: verbreitertes Signal	Vorsilbe d: doppeltes Signal

### 1.8.3 Röntgenstrukturanalyse

Zur Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen wurden die Datensätze von D. Bläser (Universität Duisburg-Essen) bestimmt und die Strukturen von Prof. Dr. S. Harder gelöst und verfeinert.

Diffraction measurement device:	Siemens SMART three axis goniometer with APEX II area detector system
Diffraction control software:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Diffraction measurement method:	Data collection strategy APEX 2/COSMO
Computing data reduction:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Empirical absorption correction:	Bruker AXS APEX 2 Vers. 1.0-27 2005
Strukturlösung:	SHELXS-97 <sup>31</sup>
Strukturverfeinerung:	SHELXL-97 <sup>32</sup>
Geometrie-Analyse und Grafiken:	Platon <sup>33</sup> oder Diamond <sup>34</sup>

### 1.8.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor der Universität Duisburg-Essen mit einem Elementaranalysator der Firma CEInstruments (Typ EA 1110) durchgeführt.

## 1.8.5 Massenspektroskopie

ESI-TOF-MS Spektren wurden freundlicherweise von Herrn W. Karow (Universität Duisburg-Essen) mit einem Bruker BioTOF III Spektrometer aufgenommen.

## 1.9 Literaturverzeichnis

Generell wurden für die Einleitung folgende Lehrbücher, die nicht explizit aufgeführt werden, verwendet:

Riedel, E. *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter:Berlin **2007**, S. 674 – 685, 737 – 739.

Elschenbroich, C. *Organometallchemie*, Teubner:Wiesbaden **2005**, S. 308 – 318, 640 – 653.

Grubbs, R. H. (Ed.) *Handbook of Metathesis Vol.I*, Wiley-VCH:Weinheim **2003**.

Steinborn, D. *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner:Wiesbaden **2007**, S. 100 – 122.

<sup>1</sup> Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem.* **1964**, *14*, 645.

<sup>2</sup> Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6797 – 6798.

<sup>3</sup> (a) Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G.C. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446 – 452. (b) Schmalz, H.-G. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981 – 1984. (c) Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2125 – 2144; (d) Grubbs, R.H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413 – 4450. (e) Armstrong, S. K. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 371-388. (f) Fürstner, A. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140 – 3172.

<sup>4</sup> Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974 – 3975.

<sup>5</sup> Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179 – 2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039 – 2041.

<sup>6</sup> (a) Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247 – 2250. (b) Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953 – 956.

<sup>7</sup> Cooke, M. D; Fischer, E. O. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *56*, 279 – 284.

<sup>8</sup> Hegedus, L. S.; McGuire, M. A.; Schultze, L. M.; Yijun, C., Anderson, O. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2680 – 2687.

<sup>9</sup> Brown-Wensley, K. A.; Buchwald, S. L.; Cannizzo, L.; Clawson, L.; Ho, S.; Meinhardt, D.; Stille, J. R.; Straus, D.; Grubbs, R. H. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733 – 1744

<sup>10</sup> Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process* **1967**, *46*, 232.

<sup>11</sup> (a) Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73 – 76. (b) Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* (Firmenschrift), **1982**. (c) Kuhn, P.; Sémeril, D.; Matt, D. ; Chetcuti, M. J.; Lutz, P. *Dalton Trans.* **2007**, 515 – 528.

<sup>12</sup> Ohm, R. F. *Chemtech* **1980**, 183 – 187.

<sup>13</sup> (a) Dräxler, A. *Lichtbogen* **1980**, *29*, 4-7. (b) Dräxler, A.; Konietzny, A. *Lichtbogen* **1986**, *35*, 24-28.

<sup>14</sup> (a) Kasani, A.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580 – 1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483 – 1484. (b) Ong, C. M.; Stephan, D.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939 – 2940.

<sup>15</sup> Aktuelle Übersichtsartikel: (a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158. (b) Jones, N. D.; Cavell, R.G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485.

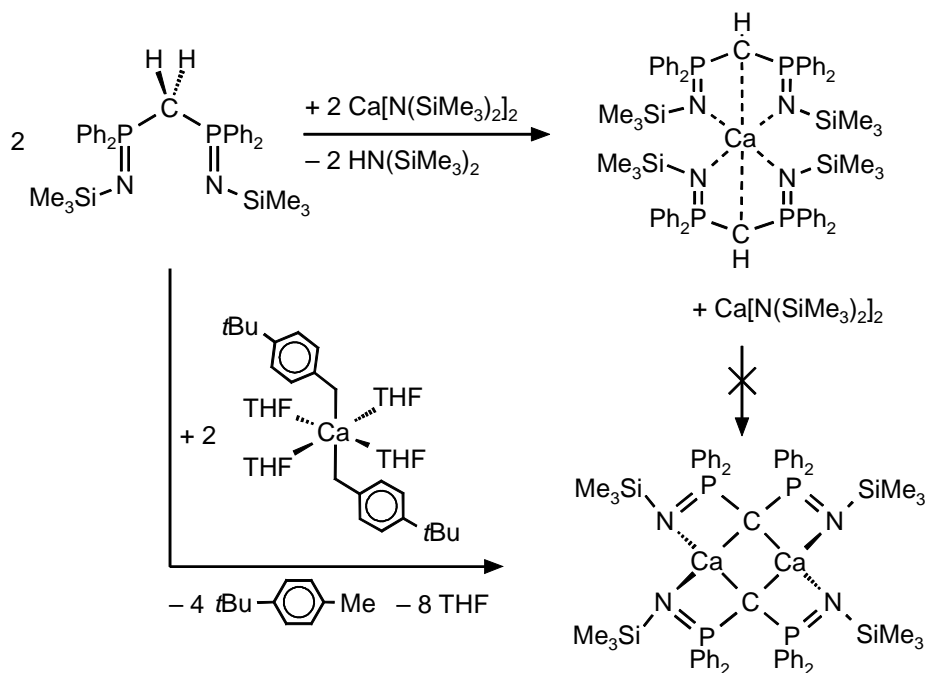
- <sup>16</sup> Leung, W. P.; Wang, Z.-X.; Li, H. W.; Mak, T. C. W. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2569; *Angew. Chem., Int. Ed* **2001**, *40*, 2501.
- <sup>17</sup> Nugent, W. A.; Mayer, J. M. *Metal Ligand Multiple Bonds*; Wiley-Interscience: New York, **1988**.
- <sup>18</sup> (a) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145. (b) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- <sup>19</sup> (a) Ashby, E. C.; Deshpande, A. K.; Doctorovich, F. J. *Org. Chem.* **1994**, *59*, 6223. (b) Bare, W. D.; Citra, A.; Trindle, C.; Andrews, L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1204. (c) Greene, T. M.; Lanzisera, D. V.; Andrews, L.; Downs, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6097. (d) Bare, W. D.; Andrews, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7293.
- <sup>20</sup> Ziegler, K. Brit. Pat. GB 778619 1957.
- <sup>21</sup> (a) van de Heisteg, B. J. J.; Schat, G.; Akkerman, O. S.; Bickelhaupt, F. J. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 1. (b) Hogenbirk, M.; Schat, G.; Akkerman, O. S.; Bickelhaupt, F.; Schottek, J.; Albrecht, M.; Fröhlich, R.; Kehr, G.; Erker, G.; Kooijman, H.; Spek, A. L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1175.
- <sup>22</sup> Vidal, I.; Melchor, S.; Dobado, J. A. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7500.
- <sup>23</sup> (a) Arduengo, A. J.; Davidson, F.; Krafczyk, R.; Marshall, W. J.; Tamm, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 3375. (b) Schumann, H.; Gottfriedsen, J.; Glanz, M.; Dechert, S.; Demtschuk, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 588.
- <sup>24</sup> Stucky, G. D.; Eddy, M. M.; Harrison, W. H.; Lagow, R.; Kawa, H.; Cox, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425.
- <sup>25</sup> (a) Müller, J. F. K.; Neuburger, M.; Spingler, B. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3766; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3549. (b) Gais, H. J.; Vollhardt, J.; Günther, H.; Moskau, D.; Lindner, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 978. (c) Linti, G.; Rodig, A.; Pritzkow, H. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4685; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4503.
- <sup>26</sup> (a) Ong, C. M.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939. (b) Kasani, A.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483.
- <sup>27</sup> Aktuelle Übersichtsartikel: (a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158. (b) Jones, N. D.; Cavell, R. G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485.
- <sup>28</sup> Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 726.
- <sup>29</sup> Becker, H. G. O. *Organikum*, Vol. 22, Wiley VCH: Weinheim, **2004**.
- <sup>30</sup> Harris, R. K.; Becker, E. D.; Menezes, S. M. C. d.; Goodfellow, R.; Granger, P. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 489 – 505.
- <sup>31</sup> Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- <sup>32</sup> Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- <sup>33</sup> Spek, A. L. PLATON, A. Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht (The Netherlands) **2000**. Siehe auch: Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7 – 13.
- <sup>34</sup> Brandenburg, K.; Putz, H.; Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization, Crystal Impact, Bonn **2004**.

## 2. Kapitel

# Synthese, Struktur und Reaktivität von dimeren Calcium-Carben-Komplexen

### 2.1 Synthese und Struktur des dimeren Calcium-Carben-Komplexes

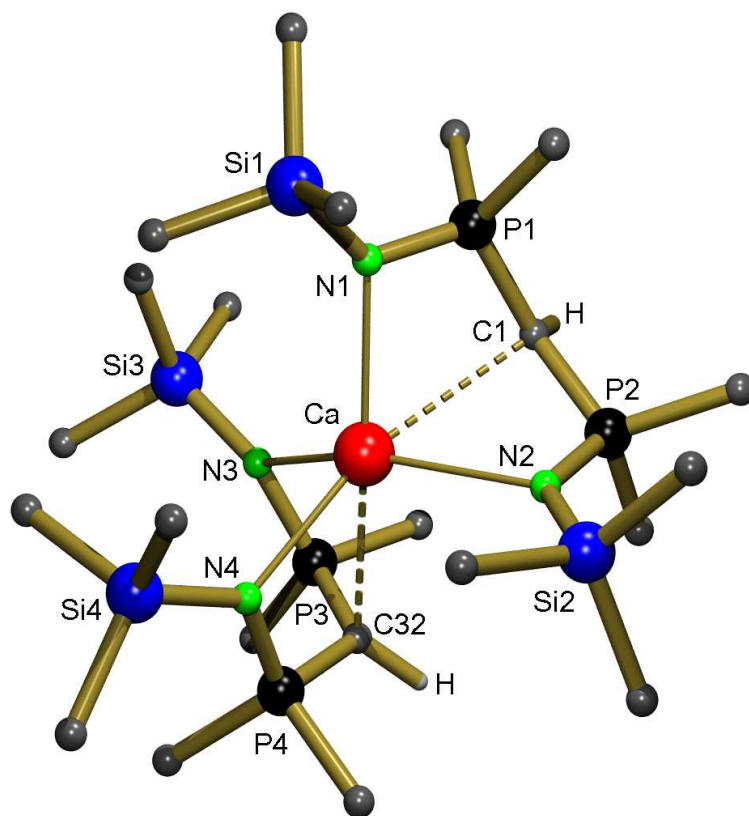
Späte Hauptgruppen-Metall-Carbene wie  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Sn}$  (oder Pb) werden durch zweifache Deprotonierung des Liganden  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  mit Metallamiden hergestellt.<sup>1</sup> Reaktion eines Calciumamids mit einem Äquiv. des Liganden führte, auch unter extremeren Bedingungen, lediglich zum monodeprotonierten Produkt  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  (Schema 2.1).



**Schema 2.1:** Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ .

Der Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  kristallisiert als Monomer in einer pseudo- $C_2$ -Symmetrie (Abb. 2.1). Die zwei  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}^-$ -Ionen, die als  $\eta^3-(\text{C},\text{N},\text{N}')$ -Liganden koordinieren, umgeben das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion sandwichartig. Der Ca-C-Abstand (Mittelwert: 2.765(1)

Å) ist im Vergleich zu denen in Dibenzyl-Calcium-Komplexen (Bereich: 2.59-2.65 Å)<sup>2</sup> eher lang. Er stimmt aber gut mit dem Wert von 2.735(6) Å im kürzlich publizierten heteroleptischen Komplex (Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH–CaI·(THF)<sub>2</sub><sup>3</sup> überein. Analoge Alkalimetall-Verbindungen (Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHM (M = Li, Na, und K)<sup>4</sup> zeigen generell keine bindenden Kontakte zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom und dem Metall. Die N–Ca-Abstände in [(Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ca weisen eine hohe Abweichung, also unterschiedliche Bindungslängen, auf. Jeder Ligand zeigt sowohl einen kürzeren (2.444(1) und 2.458(9) Å) wie auch einen längeren N–Ca-Abstand (2.614(1) und 2.679(1) Å). Die kürzeren Ca–N-Bindungsabstände sind sehr gut mit denen in (Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH–CaI·(THF)<sub>2</sub> (Mittelwert: 2.457 Å)<sup>3</sup> vergleichbar. Die längeren Ca–N-Kontakte sind auf den enormen sterischen Anspruch der zwei tridentaten Bis(phosphoranimino)methanid-Liganden zurückzuführen, die am gemeinsamen Metall-Zentrum koordinieren (dies wurde auch durch theoretische Berechnungen bestätigt, siehe Kap. 2.2.3).

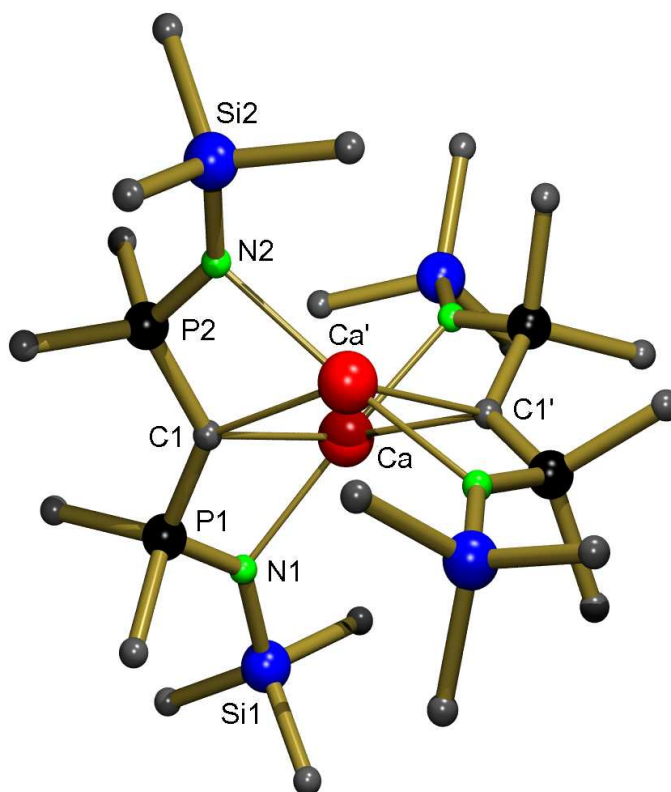


**Abb. 2.1:** Kristallstruktur von [(Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ca. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome (außer HCP<sub>2</sub>) und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das C<sub>ipso</sub>) weggelassen.

Während die Reaktion von (Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> mit dem Calcium-Amid nur zur einfachen Deprotonierung führte, zeigte die Reaktion mit dem basischeren (*p*-*t*Bu-Benzyl)<sub>2</sub>Ca·(THF)<sub>4</sub>



bei erhöhter Temperatur eine saubere Umsetzung zu  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  (Schema 2.1). Dieses extrem luftempfindliche Calcium-Methandiid kristallisiert als Dimer mit kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie (Abb. 2.2). Der zweifach deprotonierte Kohlenstoff verbrückt die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen symmetrisch. Zwei zusätzliche chelatisierende Ca–N-Kontakte erhöhen die Koordinationszahl von jedem  $\text{Ca}^{2+}$  auf vier. Der äußerst weite N–Ca–N'-Winkel von  $156.37(8)^\circ$  verursacht eine große Lücke in der Koordinationssphäre des Metalls. Dieser offene Raum wird durch die  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten abgeschirmt, es werden jedoch keine offensichtlichen agostischen  $\text{Me}\cdots\text{Ca}$ -Wechselwirkungen beobachtet (der kürzeste  $\text{Ca}\cdots\text{H}$ -Abstand beträgt  $3.00(4) \text{ \AA}$ ). Die mittlere Ca–C-Bindungslänge (C1 und C1') von  $2.551(3) \text{ \AA}$  ist kürzer als die in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ . Sie liegt im unteren Bereich der Ca–C-Bindungslängen, die bei verbrückenden benzyllischen ( $2.54\text{--}2.64 \text{ \AA}$ )<sup>5</sup> oder acetylidischen ( $2.536(8) \text{ \AA}$ )<sup>6</sup> Calcium-Komplexen beobachtet werden. Die Bindung ist allerdings länger als die Ca–C-Bindung von  $2.459(9)$  in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Ca}$ , wobei das Metall hier nur zweifach koordiniert ist.<sup>7</sup>



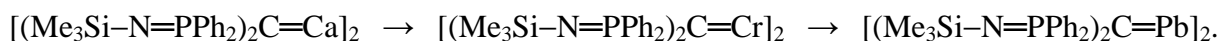
**Abb. 2.2:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) weggelassen.

**Tabelle 2.1:** Vergleich der Molekülgeometrien für ausgewählte Bis(phosphoranimino)methan-Derivate. Angegeben sind die durchschnittlichen Bindungslängen (Å) und -winkel (°).

Komplex		M–C	M–N	P–C	P–N	P–C–P	C–P–N
$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$	Exp.	-	-	1.825(1)	1.536(2)	124.9(2)	115.1(1)
	Ber. <sup>a</sup>			1.872	1.583	124.7	113.2
$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$	Exp.	2.765(1)	2.452(1)/ 2.647(1)	1.739(1)	1.592(1)	125.40(7)	110.76(5)
	Ber. <sup>a</sup>	2.842	2.580/ 2.750	1.775	1.632	125.0	109.9
$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	Exp.	2.551(3)	2.306(2)	1.706(5)	1.605(2)	128.7(1)	108.3(1)
	Ber. <sup>a</sup>	2.672	2.420	1.746	1.657	127.3	107.3
$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$	Exp.	2.395(7)	2.111(6)	1.694(5)	1.630(3)	132.6(3)	104.4(1)
$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Cr}]_2$	Exp.	2.141(5)	2.092(5)	1.713(6)	1.604(5)	132.0(3)	105.0(3)
$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Pb}]_2$	Exp.	2.477(7)	2.647(6)	1.753(5)	1.588(6)	129.0(4)	106.1(3)
$(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$	Ber. <sup>b</sup>	-	-	1.822	1.567	111.8	107.7
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$	Ber. <sup>b</sup>	3.231	2.414	1.725	1.608	125.9	112.4
$(\text{H}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$	Ber. <sup>b</sup>	2.454	2.299	1.684	1.657	123.4	109.8
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	Ber. <sup>b</sup>	2.589	2.351	1.705	1.631	121.6	108.0

<sup>a</sup> BP86/TZVP    <sup>b</sup> BP86/TZVPP

Die Ca–N-Bindungen in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  sind mit einem Mittelwert von 2.306(2) Å beträchtlich kürzer als die Ca–C-Bindungen. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei der analogen Dilithio-Verbindung  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2$  gemacht (Kap. 1.6 Abb. 1.3). Diese Differenz zwischen den Metall–N- und Metall–C-Abständen nimmt im isostrukturellen Chrom-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Cr}]_2$ <sup>8</sup> ab und kehrt sich für das analoge Pb<sup>II</sup>-Dimer  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Pb}]_2$ <sup>1</sup> wieder um. Das Verhältnis von Metall–N- zur Metall–C-Bindungslänge steigt scheinbar mit zunehmenden kovalenten Anteil der Ligand-Metall-Bindung:



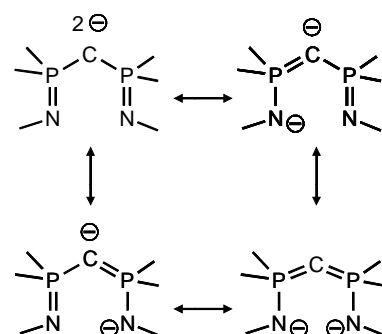
Eine ähnliche Verhältnismäßigkeit wurde in Metall-Komplexen, die den C,N-Liganden (2-Pyridyl)(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>C<sup>−</sup> enthalten, festgestellt.<sup>9</sup>

Der Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ist in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gut löslich. Die chemischen Verschiebungen für das zentrale Carben-Kohlenstoff werden im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum als Triplet bei 47.7 ppm mit einer <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 78.0 Hz beobachtet. Da dieser Kohlenstoff für die Dimere  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$ ,  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Cr}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Pb}]_2$  im NMR nicht zu sehen ist, können keinerlei Vergleiche gezogen werden. Die Phenyl-Gruppen der Ph<sub>2</sub>P-Einheiten sind in der Festkörper-Struktur ungleich. Auch in Lösung sind

zwei Signalsätze zu sehen. Koaleszenz dieser Signalsätze tritt bei 75 °C ( $\Delta G^\ddagger = 16.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ein. Der Austausch der beiden Phenyl-Gruppen verläuft wahrscheinlich über eine Drehung des tridentaten Liganden entlang der Ca...Ca-Achse. Schrittweise THF-Zugabe führt ebenfalls zu Linienverbreiterung der Signale der Phenyl-Gruppen. In reinem THF wird die Koaleszenz schon bei Raumtemperatur beobachtet. Dies ist vorrausichtlich auf den Austausch des Dimers  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit einem THF-solvatisierten Monomer  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_x$  zurückzuführen. Versuche dieses vorgeschlagene Monomer zu kristallisieren schlugen aufgrund der sehr hohen Löslichkeit von  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  in Anwesenheit von THF leider fehl.

## 2.2 Ladungsverteilung im zweifach deprotonierten Bis(phosphoranimino)-methan-Liganden

Grundlage für Diskussionen bildete die Beschaffenheit der Kohlenstoff-Metall-Bindung in Komplexen mit dem dianionischen Liganden  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}^{2-}$ . Aufgrund der Bindungslänge wurde die Beschreibung der Sm-C-Bindung in  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Sm}(\text{NCy})_2\cdot\text{THF}$  als Doppelbindung angezweifelt, da der Sm-C-Abstand in dem Bereich einer gewöhnlichen Sm-C- $\sigma$ -Bindung liegt.<sup>10</sup> Außerdem weisen die P-C- und P-N-Bindungslängen im Ligandengerüst auf ausgiebige Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte vom zentralen Kohlenstoff zu den terminalen Stickstoffatomen hin (Schema 2.2).

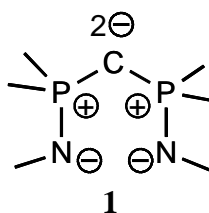


**Schema 2.2:** Resonanzstrukturen des Bis(phosphoranimino)methandiid-Anions.

Sowohl die Ca-C-Bindung in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ , welche für den bisher nicht bekannten  $\text{R}_2\text{C}^{2-}\text{Ca}^{2+}$ -Kontakt als lang betrachtet werden müsste, als auch die kurzen Ca-N-Bindungen deuten auf eine solche Delokalisierung der Ladung hin (der Ca-C-Abstand sollte hier als lang betrachtet werden, da er lediglich im Bereich (2.45-2.65 Å) einer Ca-C-

Einfachbindung liegt). Diese Beobachtung wird durch Veränderungen in der Ligandgeometrie bei stufenweiser Deprotonierung bestärkt (Tabelle 2.1): Entlang der Reihe  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \rightarrow [(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  verkürzen sich die P–C-Bindungen und verlängern sich die P–N-Bindungen schrittweise. Der P–C-Abstand in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ist sehr gut mit dem in der analogen Dilithio-Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  vergleichbar. Die P–N-Abstände sind dagegen im Ca-Komplex etwas kürzer als im Li-Komplex. Die Ligandgeometrie ähnelt bemerkenswert der im Chrom-Dimer  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Cr}]_2$ . Sie ist aber weniger gut mit der Geometrie im eher kovalenten  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Pb}]_2$  vergleichbar, für welches die Delokalisierung der Ladung eine geringere Rolle spielen sollte.

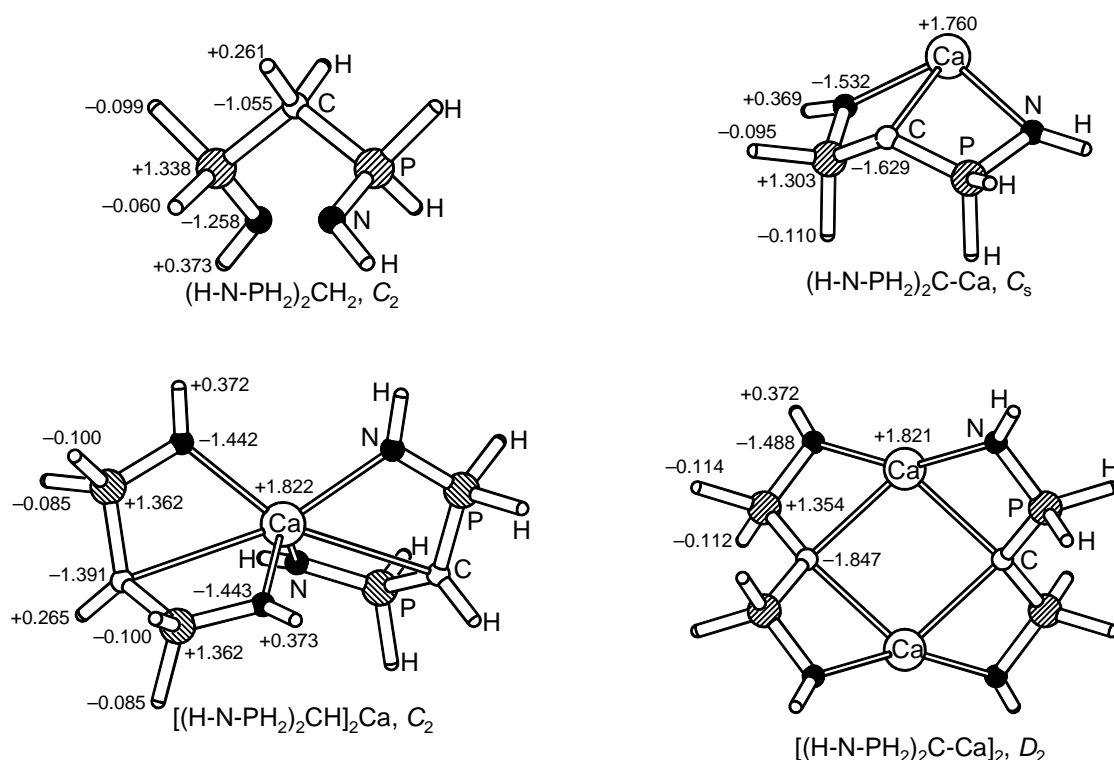
Obwohl die oben beschriebenen Daten zu der Schlussfolgerung führen, dass die negative Ladung am zentralen Kohlenstoff in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  delokalisiert ist, kann man auch von der Betrachtungsweise ausgehen, dass die klassischen Indikatoren (wie Bindungslängen und -winkel) für Mehrfachbindungen bei Verbindungen mit Elementen der höheren Perioden nur bedingt gelten.<sup>11</sup> Besonders elektrostatische Beiträge werden in Bindungslängen-Bindungsordnungs-Beziehungen oft vernachlässigt.<sup>12</sup> Beispielsweise wurde die kurze P–C-Bindung im Wittig-Reagenz immer als ein Argument für die Ylen-Resonanzstruktur  $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$  ausgelegt,<sup>13</sup> obwohl sie genauso gut mit elektrostatischer Bindungsverkürzung in der Ylid-Resonanzform  $\text{R}_3\text{P}^+\text{CH}_2^-$  erklärt werden könnte.<sup>12</sup> Eine kürzlich veröffentlichte experimentelle Ladungsdichte-Analyse an einem isolobalen Iminophosphoran hat gezeigt, dass die letztere, dipolare Resonanzform  $\text{R}_3\text{P}^+\text{N}(\text{R}')^-$  dominant ist.<sup>14</sup> Es wäre deshalb angebracht Ylid- und Amid-Resonanzstrukturen in der Diskussion um die Ladungsverteilung in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit einzubeziehen. (1) ist ein extremes Beispiel dafür.



## 2.3 DFT- und NPA-Studien zur Ladungsverteilung im Ligandensystem

Um die Ladungsverteilung in den hier beschriebenen Calcium-Komplexen zu analysieren, wurde von Prof. Dr. G. Jansen eine DFT-Studie (Dichtefunktionalrechnung) mit einem qualitativ hochwertigem Basissatz (Triple- $\xi$  Valenz mit einem erweiterten Satz an Polarisationsfunktionen) an einfachen Modellverbindungen durchgeführt. Die optimierten Strukturen von  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ ,  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  und  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  sind alle wirkliche Minima auf der Energie-Potential-Oberfläche (Abb. 2.3).

Vergleicht man die vereinfachten, berechneten Modellsysteme mit den Kristallstrukturen (Tabelle 2.1) zeigt sich, dass die Koordinationssphäre am Metall für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  durch das einfache Modell  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ , in dem alle Substituenten gegen Wasserstoffatome ausgetauscht wurden, bemerkenswert gut wiedergegeben wird.



**Abb. 2.3:** Ab initio Strukturen (B3LYP/TZVPP) und NPA-Ladungen der vereinfachten Modellsysteme.

Die berechnete Geometrie für  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  stimmt weniger gut mit der Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  überein. Obwohl die Ca-N-Abstände in der Kristall-

struktur unterschiedlich lang sind, besitzen sie in  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  die gleiche Länge (2.414 Å). Sie sind mit der kürzesten Ca–N-Bindung in der Kristallstruktur vergleichbar. Diese Unterschiede kommen voraussichtlich durch das Fehlen des sterischen Anspruchs im vereinfachten Modell zu Stande. Der Ca–C-Abstand ist in der berechneten Struktur, wahrscheinlich aufgrund der beiden kurzen Ca–N-Bindungen, bedeutend länger. Die berechnete Geometrie für den freien Liganden stimmt gut mit den experimentellen Werten der Struktur überein. Hierbei wird von einigen Bindungswinkeln, die auf Änderungen der sterischen Effekte sensibler reagieren, einmal abgesehen. Viel wichtiger ist, dass die gleichen Tendenzen wie in den Kristallstrukturen beobachtet werden können (siehe oben).

**Tabelle 2.2:** NPA-Gruppen Ladungen (angegeben sind die Ladungen der Schweratome und die Ladung der anhängenden Wasserstoffatome).

Komplex	CH <sub>x</sub>	PH <sub>2</sub>	NH
$(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$	-0.533	+1.179	-0.912
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$	-1.126	+1.177	-1.070
$(\text{H}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$	-1.629	+1.098	-1.163
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	-1.847	+1.128	-1.116

Abb. 2.3 und Tabelle 2.2 zeigen die berechneten Atom- und Gruppenladungen, welche durch NPA (NPA: natural population analysis)<sup>15</sup> erhalten wurden.

Aus diesen Daten können folgende Schlüsse gezogen werden:

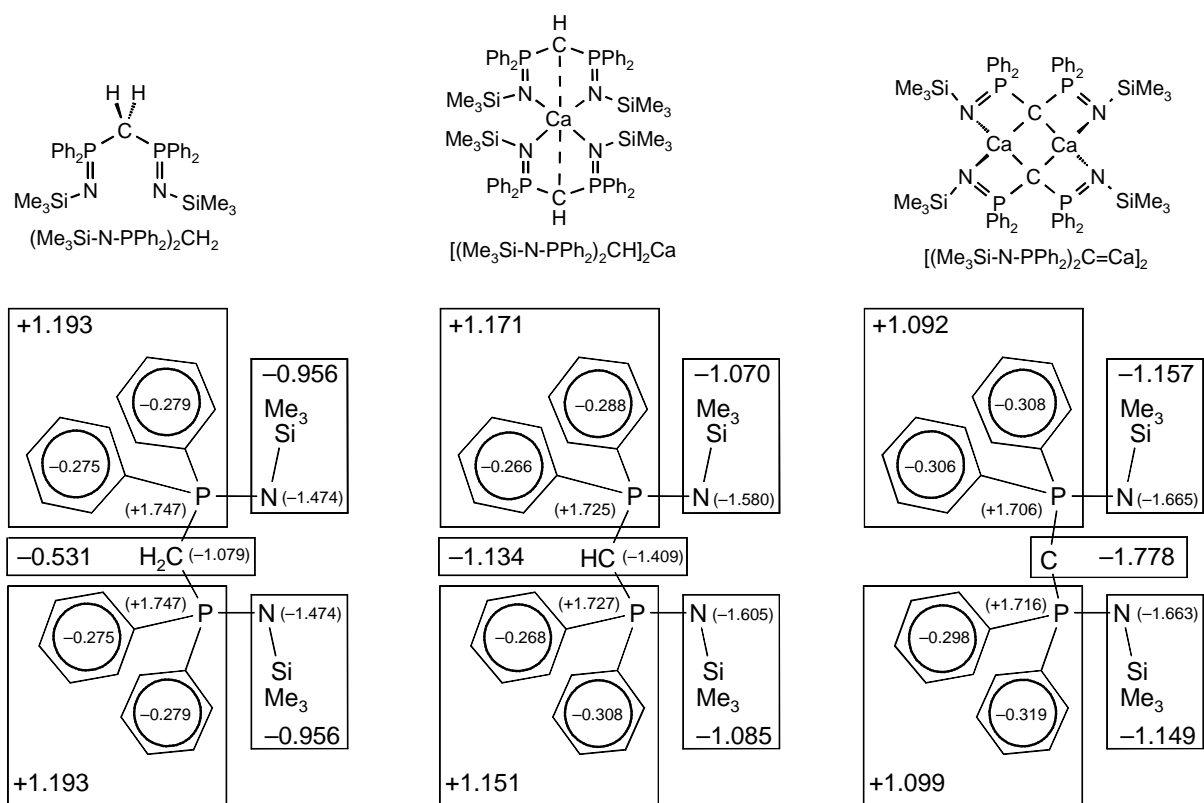
1. Da die Ladung am Ca zwischen +1.760 und +1.822 variiert, ist die Ca–Ligand-Bindung stark ionisch.
2. In der Reihe  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \rightarrow (\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  bleiben die Gruppenladungen auf den PH<sub>2</sub>-Gruppen quasi konstant und sind stark positiv. Dies lässt vermuten, dass die Stabilisierung durch negative Hyperkonjugation in den Anionen  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}^-$  und  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}^{2-}$  nur eine untergeordnete Rolle spielt.
3. Bereits der freie Ligand  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$  weist eine hohe Elektronendichte auf der CH<sub>2</sub>-Gruppe (–0.533) und besonders auf der NH-Gruppe (–0.912) auf, wodurch die Wichtigkeit der dipolaren Resonanzform  $\text{P}^+\text{N}^-$  unterstrichen wird.

4. Während sich die negative Ladung am Kohlenstoff mit fortschreitender Deprotonierung bedeutend erhöht, steigt diese auf der NH-Gruppe nur sehr gering. Deshalb kann  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  als echtes Methandiid mit hoher negativer Ladung am Kohlenstoffatom und starker elektrostatischer Ca–C-Bindung bezeichnet werden. Die hohe negative Ladung am Kohlenstoffatom wird hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den benachbarten  $\text{PH}_2$ -Gruppen und nur zu einem bedeutend geringen Teil durch negative Hyperkonjugation oder Elektronendelokalisierung stabilisiert. Die kurzen P–C-Abstände können durch  $\text{H}_2\text{P}^+-\text{C}^{2-}$ -Anziehung erklärt werden. Die Streckung der P–N-Bindung entlang der Reihe  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \rightarrow (\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  kann auf steigende Abstoßung zwischen  $\text{N}^{\delta-} \cdots \text{C}^{\delta-}$  zurückgeführt werden.
  
5. Interessanterweise scheint die Ausbildung eines Dimers die negative Ladung auf dem verbrückenden Kohlenstoff noch zu erhöhen:  $-1.629 \rightarrow -1.847$ . Wobei sich die Elektronendichte auf der NH-Gruppe erniedrigt  $-1.163 \rightarrow -1.116$ . Der Kontakt des Kohlenstoffs zu zwei positiv geladenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen führt scheinbar zu einer erweiterten Lokalisierung der negativen Ladung auf diesem Atom. Gegenteilige Beobachtungen wurden bei einer Elektronendichte-Analyse von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  gemacht. Für einen monomeren Modell-Komplex wurde eine Ladung von  $-1.79$  auf dem Kohlenstoffatom berechnet. Durch Dimerisierung sinkt die Ladung allerdings auf  $-1.25$ .<sup>16</sup> Dieser Gegensatz ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Verbrückungsarten zurückzuführen. Der kürzere  $\text{P}_2\text{C}^{2-} \cdots {}^{2-}\text{CP}_2$ -Abstand in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  ( $3.367 \text{ \AA}$ ) im Vergleich zum Abstand in  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ( $3.803 \text{ \AA}$ ) führt zur Elektronendelokalisierung.

Um diese Hypothesen aus dem einfachen Modell zu stärken, wurden die Kristallstrukturen von  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit einem vereinfachten Basissatz, bestehend aus dem gleichen Triple- $\xi$  Valenz-Basissatz und einem reduzierten Satz an Polarisations-Funktionen, optimiert. Die vollständig optimierten Geometrien, welche alle wirkliche Minima sind, stimmen gut mit den entsprechenden Kristallstrukturen (Tabelle 2.1) überein, zeigen aber generell etwas längere Bindungsabstände. Die unterschiedlichen Ca–N-Bindungen und die relativ langen Ca–C-Abstände in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  werden durch die Rechnungen gut wiedergegeben. Die

errechneten NPA-Ladungen (Abb. 2.4) stimmen gut mit den Werten für die vereinfachten Systeme überein.

Für den Carben-Kohlenstoff wurde eine hohe negative Ladung von  $-1.778$  berechnet. Der größte Unterschied zwischen den berechneten Ladungen in den einfachen Systemen und den der gesamten Moleküle liegt bei den Ladungen der Phosphor-Atome. Diese sind in den Berechnungen für die Gesamtstrukturen sehr viel positiver. Die geringeren Ladungen der Phosphor-Atome in den Modellsystemen ist mit der geringeren Elektronegativität der Wasserstoff-Substituenten im Vergleich zu den Phenyl-Ringen zu erklären. Trotzdem zeigen die Gruppenladungen in den Modellsystemen (Tabelle 2.2) eine auffällige Ähnlichkeit zu denen in den Gesamtmolekülen (Abb. 2.4).



**Abb. 2.4:** Berechnete NPA-Ladungen in den Molekülsystemen  $(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}]_2$  (BP86/TZVP); Ladungen der Schweratome in Klammern, Ph-Gruppen-Ladungen in Kreisen und Gruppen-Ladungen in eckigen Rahmen.

Abschließend zeigt sich also, dass sämtliche Tendenzen und somit auch alle Hypothesen die sich in den vereinfachten Modellen gezeigt haben, auf die Gesamtstrukturen übertragbar sind.

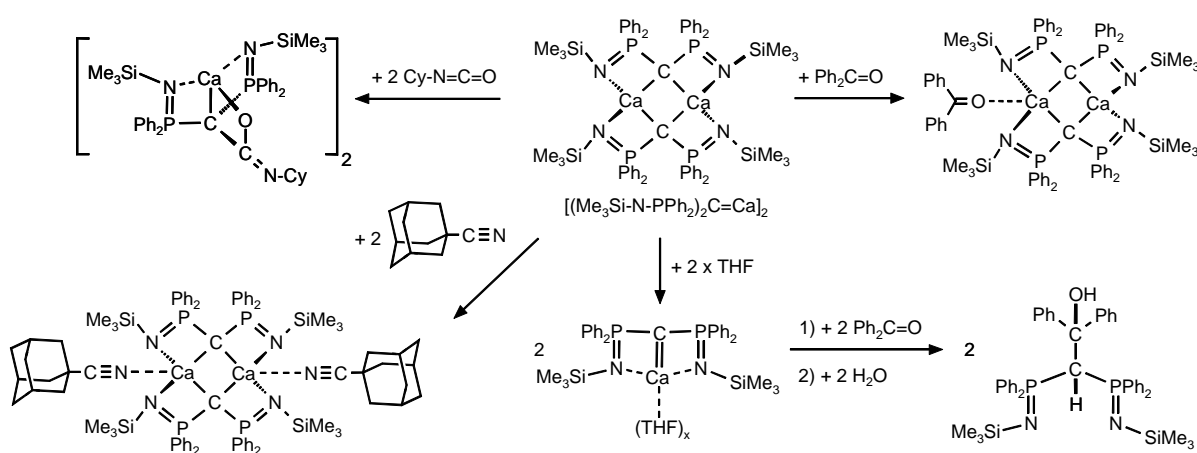


## 2.4 Reaktivität des dimeren Calcium-Carbens gegenüber ungesättigten Verbindungen

Obwohl bereits einige Metall-Carbene mit dem Liganden  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  synthetisiert wurden, gibt es nur begrenzt Informationen zu deren Reaktivität. Frühe Übergangsmetall-Carbene reagieren ähnlich wie Schrock-Carbene. Sie besitzen einen nukleophilen Carben-Kohlenstoff und werden von Elektrophilen angegriffen.<sup>17</sup> Auf der anderen Seite besitzt ein Platin-Carben-Komplex, welcher den Liganden beinhaltet, ein ziemlich ungewöhnliches Reaktionsverhalten und weist nukleophile Stickstoff-Zentren auf.<sup>18</sup>

Also wurden erstmals Studien zur Reaktivität von frühen Hauptgruppen-Metall-Carbenen, hier  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ , durchgeführt. Aus Beobachtungen geht hervor, dass der Komplex sehr hydrolyseempfindlich ist. Schon kleinste Mengen an Wasser führen zur Zersetzung des Komplexes. Der Ligand wird protoniert und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  entsteht. Deshalb muss schon während der Synthese dafür gesorgt werden, dass alle verwendeten Lösungsmittel extrem trocken sind und möglichst frisch destilliert bzw. über Na/K-Legierung gelagert werden.

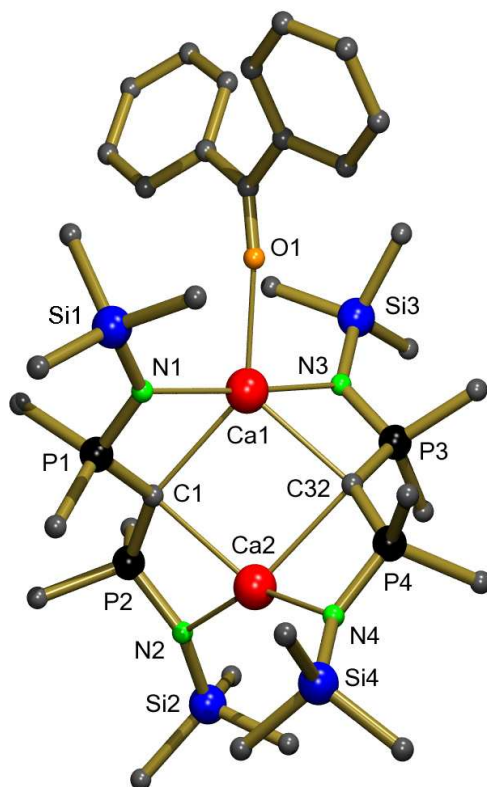
Somit war also bekannt, dass  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  kleinen protischen Verbindungen gegenüber sehr reaktiv ist. Im Folgenden richtete sich das Interesse auf Reaktionen mit verschiedenen sterisch anspruchsvolleren, ungesättigten Substraten (Schema 2.3).



**Schema 2.3:** Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit ungesättigten Substraten.

Die Zugabe von zwei Äquiv. Benzophenon zu einer Benzol-Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  führte zur Bildung von farblosen Kristallen, welche als das

Addukt  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot\text{O}=\text{CPh}_2$  identifiziert werden konnten. In der Kristallstruktur des Dimers (Abb. 2.5) ist ersichtlich, dass das Benzophenon-Molekül die große Lücke zwischen den beiden Stickstoff-Liganden ausfüllt. Dadurch wird die Koordinationszahl von Ca1 auf fünf erhöht. Die Koordinationsgeometrie von Ca1 kann als verzerrt trigonal bipyramidal und die von Ca2 als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Die Koordination des Benzophenons führt bei Ca1 zu einer Verlängerung der Ca–C- und der Ca–N-Bindungen. Es kann keine Aktivierung der C=O-Bindung beobachtet werden, da der C=O-Abstand von 1.232(3) Å mit dem Abstand im freien Benzophenon (1.23(1) Å) identisch ist.<sup>19</sup> Des Weiteren führt die Koordination des Benzophenons zu einer Schiefstellung des Bisiminophosphoran-Liganden. Dadurch wird die Lücke am Ca2 verengt. Der relativ große N–Ca–N'-Winkel für Ca2 verringert sich von 156.37(8)° in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  zu 147.54(6)° in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot\text{O}=\text{CPh}_2$ . Dies ist der Grund warum lediglich an eines der beiden  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen ein Benzophenon-Ligand koordinieren kann.

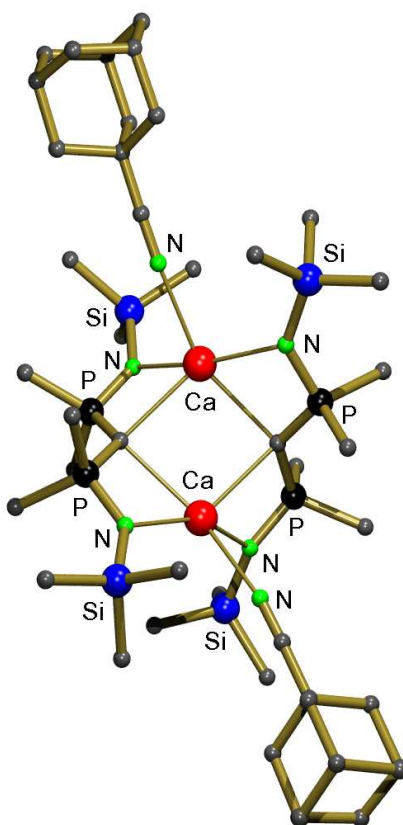


**Abb. 2.5:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot\text{O}=\text{CPh}_2$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) weggelassen.

Eine Benzol-Lösung des Addukts zeigt auch nach Kochen unter Rückfluss keine Reaktion. In THF führt die Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit Benzophenon bei 60 °C zu sehr

langsamer Umsetzung zu mehreren, nicht identifizierten Produkten. Nach wässriger Aufarbeitung konnte der Alkohol  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ , welcher das Produkt einer [2+2]-Cycloaddition darstellt, identifiziert werden. Das Endprodukt der Metathese-Reaktion,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph}_2\text{P}=\text{NSiMe}_3)_2$ , konnte in der Reaktionslösung nicht nachgewiesen werden. Anscheinend ist das intermediäre Calcium-Alkoxid gegen die Abspaltung von CaO ziemlich stabil. Dies steht im Gegensatz zum Reaktionsverhalten von Schrock-Carbenen. Auch die Reaktion von Benzophenon mit einem vergleichbaren Samarium-Biscarben  $[(\text{S}=\text{PPh}_2)_2\text{C}]_2=\text{Sm}^-$  ergibt, nach doppelter [2+2]-Addition, ein bicyclisches Zwischenprodukt. Dieses reagiert schon bei Raumtemperatur weiter. Das erwartete Alken  $(\text{S}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{CPh}_2$  und Samariumoxid entstehen.<sup>20</sup>

Die Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit 2 Äquiv. Adamantylcyanid in Benzol führte zur sofortigen Bildung von farblosen Kristallen. Bei dem kristallinen Produkt handelt es sich um  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{Adamantyl})_2$  (Abb. 2.6).

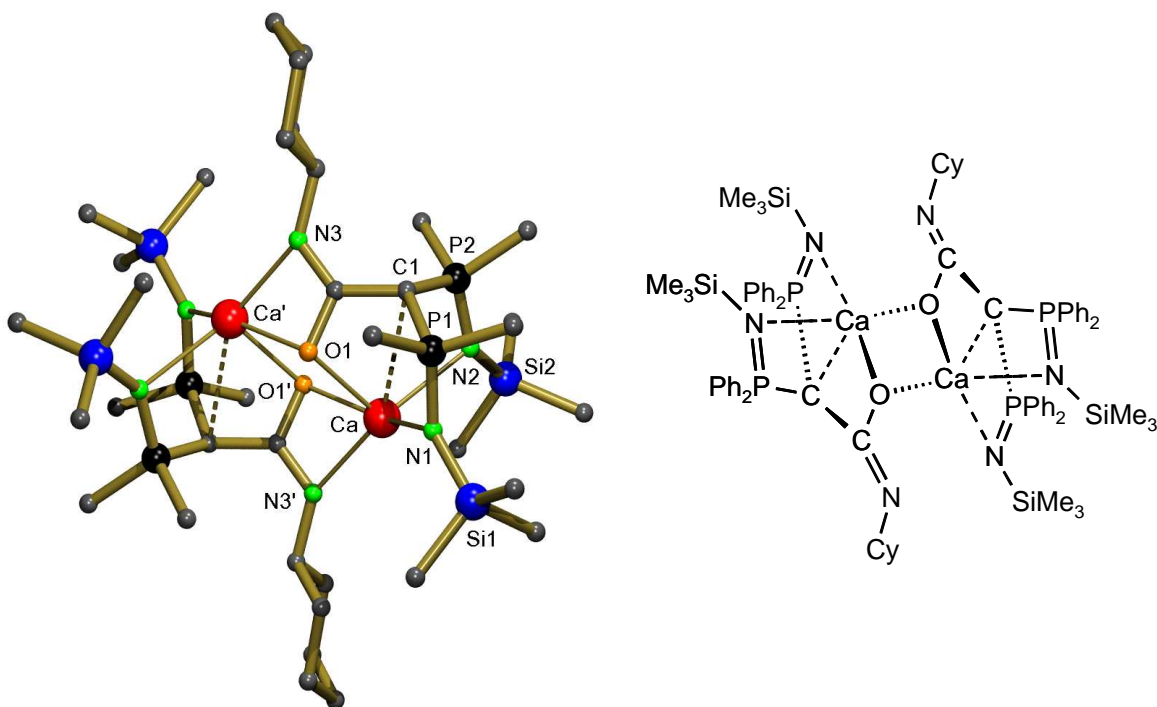


**Abb. 2.6:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{Adamantyl})_2$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{ipso}$ ) weggelassen.

Dieses Addukt besteht aus einer dimeren Einheit, die der des Reaktanten  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  sehr ähnlich ist. Die Koordinationszahl jedes Calciums wurde

durch die Koordination von Adamantylcyanid auf fünf erhöht. Die nadelähnliche Struktur des Cyanid-Substituenten erlaubt hier die Koordination von zwei Lewis-basischen Liganden am Carben-Dimer. Dieses Cyanid-Addukt reagiert auch nach Kochen unter Rückfluss, sowohl in Benzol als auch in THF, nicht weiter.

Aufgrund des sehr trägen Reaktionsverhaltens des dimeren Calcium-Carbens wurde das Reaktionsverhalten gegenüber reaktiveren ungesättigten Elektrophilen untersucht. Nach Zugabe von 2 Äquiv. Cyclohexylisocyanat zu einer Benzol-Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ist bei Raumtemperatur sofort die Bildung eines farblosen kristallinen Produktes zu beobachten. Eine Einkristall-Strukturbestimmung (Abb. 2.7) zeigt die saubere Addition des Carbens an die Isocyanat-Gruppe ( $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{OCa}]_2$ ). Daraus resultiert die Bildung eines dianionischen vierfach koordinierenden Liganden. Das Produkt ist ein Dimer, in dem die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch Bindungen zu beiden Imin-Funktionen, dem negativen zentralen Kohlenstoff und dem Sauerstoff eingekapselt werden.

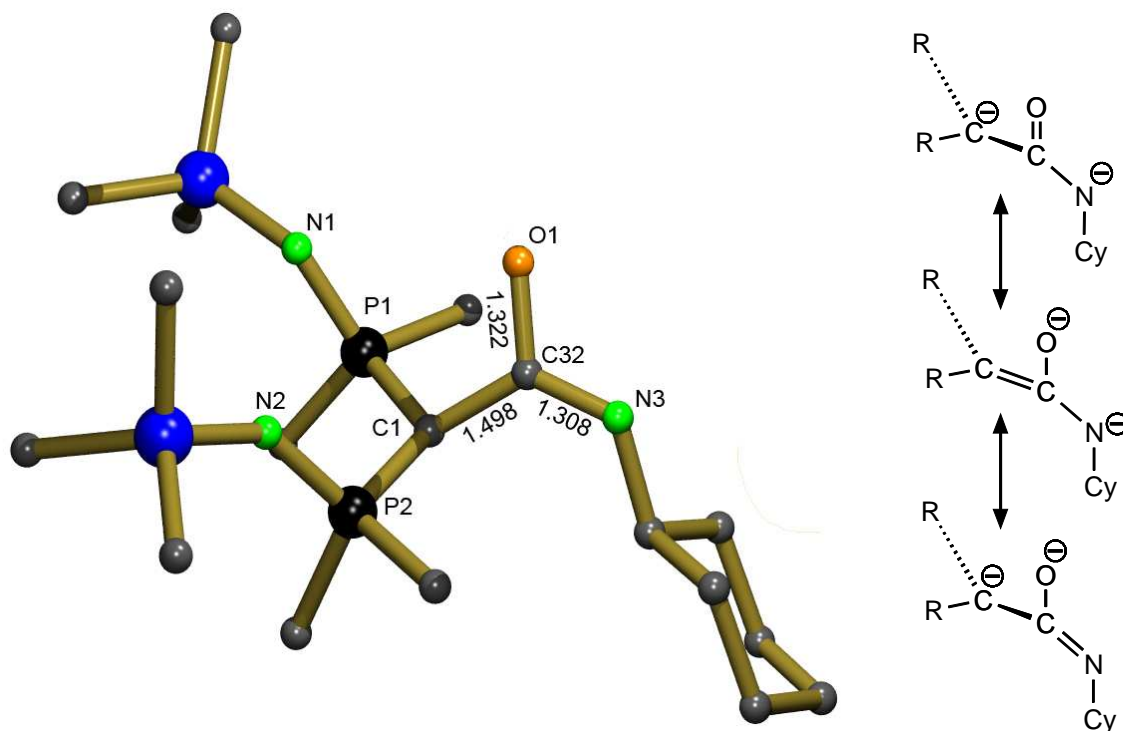


**Abb. 2.7: Links:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{OCa}]_2$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) weggelassen. **Rechts:** Struktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{OCa}]_2$ .

Im Unterschied dazu reagiert  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}-\text{ZnMe}$  mit einem Isocyanat nach Cycloaddition zu einem monoanionischen tridentaten Liganden, der mit Hilfe des Isocyanat-

Stickstoffs das Metall chelatisiert.<sup>21</sup> Auch Reaktionen von  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{ZrCl}_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{HfCl}_2$  mit Isocyanaten ergeben Produkte bei denen das Metall über Stickstoff chelatisiert wird.<sup>22</sup> Die intramolekulare Koordination über den Sauerstoff im hier vorliegenden Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{OCa}]_2$  kann auf die verbrückende Natur des sterisch nur wenig gehinderten Sauerstoffs zurückgeführt werden. Die  $\text{CyNC}(\text{R})\text{O}^-$ -Einheit bindet das benachbarte  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion in einer bidentaten Art und Weise. Die Hybridisierung am zentralen Kohlenstoff entspricht eher einer  $sp^2$ - als einer  $sp^3$ -Konfiguration (Die Summe der Valenz-Winkel an C1 beträgt  $349.6(1)^\circ$ ). Trotz dieser annähernden Planarität, ist die  $\text{Ca}-\text{C}$ -Bindung mit  $2.753(2) \text{ \AA}$  ziemlich lang, aber vergleichbar mit der formalen  $\text{Ca}-\text{C}$ -Einfachbindung in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ .

Die mögliche Ladungsverteilung im tetradentaten Liganden ist durch die Resonanzstrukturen in Abb. 2. 8 rechts dargestellt. Die mittlere Struktur ist dabei zu vernachlässigen, da eine Delokalisierung des Elektrons von C1 nach O1 nicht praktikabel ist. Das  $p$ -Orbital an C1 (Hier wird zur Vereinfachung eine  $sp^2$ -Hybridisierung von C1 angenommen) ist parallel zur  $\text{C32}-\text{O}$ -Achse angeordnet. Für eine Delokalisierung müsste es aber senkrecht ausgerichtet sein.



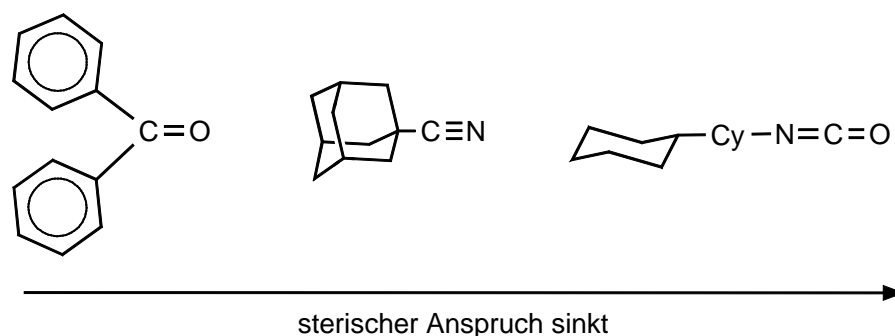
**Abb. 2. 8:** Links: Teilstruktur des Liganden-Rückgrats, Bindungslängen in Å. Rechts: Mögliche Resonanzformen in der Teilstruktur,  $\text{R} = \text{P}(\text{Ph}_2)\text{NSiMe}_3$ .

Ein Einblick in die Ladungsverteilung im Liganden kann durch Analyse der Ligandgeometrie erhalten werden. Mit 1.498(3) Å liegt die C1–C32-Bindungslänge im Bereich einer typischen C–C-Einfachbindung (Abb. 2. 8). Es liegt kein Doppelbindungscharakter vor, da eine typische C=C-Doppelbindung mit 1.32 Å viel kürzer ist.<sup>23</sup> Die C32–O1-Bindung (1.322(2) Å) ist im Vergleich zur durchschnittlichen C=O-Bindung in Amiden (1.23 Å) stark gestreckt.<sup>23</sup> Da der C32–N3-Abstand mit 1.308(2) Å eher im Bereich einer C=N-Doppelbindung in einem Imin als in dem einer C–N-Einfachbindung eines Amids liegt,<sup>23</sup> wird die Ladungsverteilung der Iminolat-Struktur gleichen. Auch die  $sp^2$ -Hybridisierung am C32 unterstützt diese Annahme (Die Summe der Valenzwinkel an C32 beträgt 359.9(2)°). Somit sollte die untere Resonanzstruktur in Abb. 2. 8 rechts unten mit negativen Ladungen an C1 und O1 dominieren.

### 2.5 Zusammenfassung

Die erste molekulare Struktur eines Erdalkali-Metall-Carbens wurde vorgestellt und beschrieben. Dieser Calcium-bis(phosphoranimino)methandiid-Chelat-Komplex kristallisiert als Dimer, wobei die Carben-Kohlenstoffe die Metallzentren verbrücken. Theoretische Studien, sowohl an vereinfachten Modellsystemen als auch an den Gesamtmolekülen, zeigten, dass fortlaufende Deprotonierung des Bis(phosphoranimino)methans hauptsächlich zu einem Anstieg der negativen Ladung am zentralen Kohlenstoff führt. Dabei wird die negative Ladung an den terminalen Stickstoffen weniger beeinflusst. Somit ist die Delokalisierung der Ladung vom Kohlenstoff zum Stickstoff weniger bedeutend. Deshalb sollte man das Calcium-Carben als Methandiid beschreiben, in dem die dipolare Resonanz-Struktur (**1**) eine wichtige Rolle spielt. Die hohe negative Ladung am Kohlenstoff wird eher durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den benachbarten  $\text{Ph}_2\text{P}^+$ -Gruppen als durch negative Hyperkonjugation oder Elektronen-Delokalisierung ausgeglichen.

Der stabilisierte Calcium-Carben-Komplex reagiert träge mit Ketonen und Cyaniden. Es konnten sogar mehrere stabile Koordinations-Komplexe des dimeren Calcium-Carbens mit den Reaktanten isoliert und charakterisiert werden. Die Nukleophilie des Bis(phosphoranimino)methandiid-Dianions wird offensichtlich durch elektrostatische Wechselwirkungen des negativ geladenen Carben-Kohlenstoffs mit den anhängenden positiv geladenen Phosphonium-Zentren gesenkt. Die schlechte Zugänglichkeit des Carben-Kohlenstoffs im Dimer kann die Reaktivität noch zusätzlich verringern.



**Abb. 2. 9:** Vergleich des sterischen Anspruchs der Substrate

Wie aus Abb. 2. 9 hervorgeht sinkt der sterische Anspruch am elektrophilen Kohlenstoffatom der Substrate von links nach rechts. Im Benzophenon ist das Carbonyl-Kohlenstoffatom sehr stark durch die beiden Phenylringe abgeschirmt. Die Adamantylgruppe im Adamantylcyanid wirkt dagegen schon weniger anspruchsvoll. Das Kohlenstoffatom im Cyclohexylisocyanat ist für den nukleophilen Carben-Kohlenstoff von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  sehr gut zugänglich. Das Calcium-Carben reagiert problemlos mit diesem Elektrophil und führt zum [2+2]-Cycloadditions-Produkt. Gegenüber kleinen, sterisch nicht gehinderten, protischen Substraten wie Wasser zeigt das Carben eine hohe Reaktivität. Bei allen Arbeiten mit dem Komplex muss darauf geachtet werden jegliche Feuchtigkeit konsequent auszuschließen. Es können nur sehr trockene Lösungsmittel verwendet werden, da sonst Hydrolyse auftritt.

## 2.6 Experimenteller Teil

Das Bis-(Calciumbis(diphosphoranimino)methandiid)  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und sehr reaktiv gegenüber protischen Verbindungen. Deshalb wurden alle Lösungsmittel, die für diese Verbindung verwendet wurden, über Na/K-Legierung gelagert. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: Bis(N-trimethylsilyldiphosphoranimino)methan  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,<sup>24</sup> (*p*-*t*Bu-Benzyl)<sub>2</sub>Ca·(THF)<sub>4</sub>,<sup>2c</sup>  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\cdot(\text{THF})_2$ .<sup>25</sup>

### Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ :

$\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\cdot(\text{THF})_2$  (404 mg, 0.80 mmol) und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (813 mg, 1.45 mmol) wurden in 5 mL Benzol gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 2 Std. bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann am Vakuum abgezogen und der daraus resultierende

farblose ölige Rückstand am Vakuum getrocknet (40 °C, 1 Torr, 15 Min.). Der Rückstand wurde nun zweimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und anschließend wieder im Vakuum (40 °C, 1 Torr, 30 Min.) getrocknet. Das erhaltene farblose Pulver ist sauberes Produkt (720 mg, 86%). Durch Verringerung des Reaktionsvolumen auf die Hälfte und anschließendes langsames Abkühlen auf 7 °C entstanden Kristalle in Form von großen Blöcken. Schmp: 189 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{62}H_{78}CaN_4P_4Si_4$  ( $M = 1155.66$ ): C, 64.44; H, 6.80. Gefunden: C, 64.24; H 6.96.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 20 °C):  $\delta$  0.34 (s, 36 H,  $Me_3Si$ ), 2.00 (s, 2 H,  $HCP_2$ ), 6.93-6.95 (24 H, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.57-7.61 (16 H, *o*-Ph).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz,  $C_6D_6$ , 20 °C):  $\delta$  5.96 (s,  $Me_3Si$ ), 23.4 (t,  $^1J_{P-C} = 108.5$  Hz, PCP), 127.5 (t,  $^3J_{P-C} = 5.9$  Hz, *m*-Ph), 129.4 (s, *p*-Ph), 131.9 (t,  $^2J_{P-C} = 5.1$  Hz, *o*-Ph), 139.5 (dd,  $^1J_{P-C} = 90.3$  Hz,  $^3J_{P-C} = 4.1$  Hz, *ipso*-Ph).

### Synthese von $[(Me_3Si-N=PPh_2)_2C=Ca]_2$ :

Eine orange Lösung von  $(p-tBu-Benzyl)_2Ca \cdot (THF)_4$  (187 mg, 0.30 mmol) und  $(Me_3Si-N=PPh_2)_2CH_2$  (289 mg, 0.25 mmol) in 5 mL Benzol wurde für 2 Std. bei 60 °C gerührt. Nachdem alle Lösungsmittel am Vakuum abgezogen wurden, entstand ein oranger Schaum. Nach Vakuum-Trocknung (50 °C, 1 Torr, 20 Min.) wurde dieser zweimal mit je 3 mL Pentan gewaschen. Danach wurde erneut am Hochvakuum getrocknet (50 °C, 1 Torr, 15 Min.). Das erhaltene weißgraue Pulver ist sauberes Produkt (250 mg, 84%). Kristallisation aus heißem Hexan führte zur Bildung von farblosen Blöcken.

Schmp: 277 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{62}H_{76}Ca_2N_4P_4Si_4$  ( $M = 1193.72$ ): C, 62.38; H, 6.42. Gefunden: C, 62.37; H, 6.71.  $^1H$  NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ , 20 °C):  $\delta$  -0.03 (s, 18 H,  $Me_3Si$ ), 6.89 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 4 H, *m*-Ph<sub>a</sub>), 7.00 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 2 H, *p*-Ph<sub>a</sub>), 7.18 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 2 H, *p*-Ph<sub>b</sub>), 7.26 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 4 H, *m*-Ph<sub>b</sub>), 7.33 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz,  $^3J_{P-H} = 11.3$  Hz, 4 H, *o*-Ph<sub>a</sub>), 7.59 (dd,  $^3J_{H-H} = 6.5$  Hz,  $^3J_{P-H} = 11.3$  Hz, 4 H, *o*-Ph<sub>b</sub>).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ , 20 °C):  $\delta$  3.6 (s,  $Me_3Si$ ), 47.7 (t,  $^1J_{P-C} = 78$  Hz, PCP), 127.6 (t,  $^3J_{P-C} = 5.5$  Hz, *m*-Ph), 128.0 (t,  $^3J_{P-C} = 5.5$  Hz, *m*-Ph), 129.0 (s, *p*-Ph), 129.1 (s, *p*-Ph), 130.9 (t,  $^2J_{P-C} = 5.1$  Hz, *o*-Ph), 132.0 (t,  $^2J_{P-C} = 5.1$  Hz, *o*-Ph), 141.2 (m, AXX'-Spinsystem; *ipso*-Ph), 143.4 (m, AXX'-Spinsystem; *ipso*-Ph).  $^{31}P\{^1H\}$  NMR (202.3 MHz,  $C_6D_6$ , 20 °C):  $\delta$  10.09 (s, PCP).



**Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot\text{O}=\text{CPh}_2$ :**

Zugabe von Benzophenon (8.9 mg, 49.0  $\mu\text{mol}$ ) zu einer gelben Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  (29.2 mg, 25.0  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol führte zu einem Farbwechsel nach orange. Nachdem das Ausgangsvolumen auf die Hälfte reduziert wurde, bildeten sich über Nacht große, kristalline Blöcke (13.0 mg, 38 %).

Schmp: 145 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{75}\text{H}_{86}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{OP}_4\text{Si}_4$  ( $M = 1375.95$ ): C, 65.47; H, 6.30. Gefunden: C, 65.11; H, 6.13.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  0.12 (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 6.98 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 4 H,  $m\text{-Ph}_a$ ), 7.01-7.19 (m, 7 H,  $p\text{-Ph}_a$ ,  $p\text{-Ph}_b$ ,  $m,p\text{-Ph}$  von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 7.23 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 4 H,  $m\text{-Ph}_b$ ), 7.60 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 11.5$  Hz, 4 H,  $o\text{-Ph}_a$ ), 7.70 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 2H,  $o\text{-Ph}$  von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 7.78 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.1$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 11.5$  Hz, 4 H,  $o\text{-Ph}_b$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  4.3 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 45.7 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 75.0$  Hz, PCP), 127.3 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 128.0 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.5$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 128.6 (br s,  $p\text{-Ph}$  und  $m\text{-Ph}$  von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 131.0 (s,  $o\text{-Ph}$  von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 131.4 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.8$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 132.5 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.8$  Hz,  $o\text{-Ph}$ ), 133.0 (s,  $p\text{-Ph}$  von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 137.8 (s,  $ipso\text{-Ph}$  von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 142.2 (m, AXX'-Spinsystem;  $ipso\text{-Ph}$ ), 144.1 (m, AXX'-Spinsystem;  $ipso\text{-Ph}$ ), 195.7 (s,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$ ).

**Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot(\text{N}\equiv\text{C}-\text{Adamantyl})_2$ :**

Eine Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  (185 mg, 0.16 mmol) und Adamantylcyanid (50 mg, 0.31 mmol) in 3 mL Benzol wurde für 15 Min. gerührt. Abziehen des gesamten Lösungsmittels führte zu einem weißen Pulver, welches nach einmaligem Waschen mit 1 mL Pentan am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 15 Min.) getrocknet wurde. Es wurde  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot(\text{N}\equiv\text{C}-\text{Adamantyl})_2$  als weißes Pulver (122 mg, 52%) erhalten. Das Produkt kristallisierte durch Lösen in heißem Benzol und anschließendem langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur.

Schmp: 210 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{84}\text{H}_{106}\text{Ca}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Si}_4$  ( $M = 1516.22$ ): C, 66.54; H, 7.05. Gefunden: C, 66.17; H, 7.04.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  0.08 (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 1.27 (br, 6 H, Adamantyl), 1.52 (br, 3 H, Adamantyl), 1.80 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$  Hz, 6 H, Adamantyl), 6.97 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 4 H,  $m\text{-Ph}_a$ ), 7.07 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $p\text{-Ph}_a$ ), 7.21 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 2 H,  $p\text{-Ph}_b$ ), 7.34 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 4 H,  $m\text{-Ph}_b$ ), 7.45 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 11.5$  Hz, 4 H,  $o\text{-Ph}_a$ ), 7.73 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 11.5$  Hz, 4 H,  $o\text{-Ph}_b$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  4.5 (s,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 27.1 (s, Adamantyl), 30.3 (s, Adamantyl), 35.6 (s, Adamantyl), 39.5 (s, Adamantyl), 47.0 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 78.0$  Hz, PCP), 125.1 (s,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 127.3 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 127.7 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$  Hz,  $m\text{-Ph}$ ), 128.2 (s,  $p\text{-Ph}$ ),

128.3 (s, *p*-Ph), 131.5 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.8$  Hz, *o*-Ph), 132.6 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.8$  Hz, *o*-Ph), 143.1 (m, AXX'-Spinsystem; *ipso*-Ph), 144.8 (m, AXX'-Spinsystem; *ipso*-Ph).

### Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{OCa}]_2$ :

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  (79.6 mg, 67  $\mu\text{mol}$ ) und Cyclohexylisocyanat (16.7 mg, 130  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Die Kristallisation des Produkts aus der Reaktionslösung beginnt ca. 30 Min. später bei Raumtemperatur. Nach 16 Std. wurde das kristalline Produkt isoliert und unter Vakuum getrocknet (50 °C, 1 Torr, 15 Min.). Das weiße Pulver ist sauberes Produkt (60.0 mg, 63%). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten Benzollösung erhalten.

Schmp: 87 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{76}\text{H}_{98}\text{Ca}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$  ( $M = 1444.02$ ): C, 63.21; H, 6.84. Gefunden: C, 62.90; H, 7.12.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ , 20 °C):  $\delta$  -0.01 (s, 18 H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 0.72-0.9 (m, 3 H, Cy), 0.94-1.10 (m, 3 H, Cy), 1.16-1.28 (m, 2 H, Cy), 1.45-1.59 (m, 2 H, Cy), 3.04 (quintet,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$  Hz, 1 H, Cy), 6.76-6.86 (m, 6 H, *m*-Ph<sub>a</sub>, *p*-Ph<sub>a</sub>), 7.22 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$  Hz, 2 H, *p*-Ph<sub>b</sub>), 7.32 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz, 4 H, *m*-Ph<sub>b</sub>), 7.63 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.5$  Hz, 4 H, *o*-Ph<sub>a</sub>), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.5$  Hz, 4 H, *o*-Ph<sub>b</sub>).

## 2.7 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Leung, W. P.; Wang, Z.-X.; Li, H. W.; Mak, T. C. W. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2569; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2501.
- <sup>2</sup> (a) Feil, F.; Harder, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 5010. (b) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044. (c) Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 178.
- <sup>3</sup> Panda, T. K.; Zulys, A.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5078.
- <sup>4</sup> (a) Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 877. (b) Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 1451.
- <sup>5</sup> Harder, S.; Feil, F. *Organometallics* **2002**, *21*, 2268.
- <sup>6</sup> Burkey, D. J.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1996**, *15*, 4971.
- <sup>7</sup> Eaborn, C.; Hawkes, S. A.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *Chem. Commun.* **1997**, 1961.
- <sup>8</sup> Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Chem. Commun.* **1999**, 1993.
- <sup>9</sup> Eaborn, C.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2467.
- <sup>10</sup> Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2387.
- <sup>11</sup> (a) Grützmacher, H.; Fässler, T. F. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317. (b) Kaupp, M.; Metz, B.; Stoll, H. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4780; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4607.
- <sup>12</sup> Whangbo, M.-H.; Wolfe, S.; Bernardi, F. *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 3040.
- <sup>13</sup> Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1339.
- <sup>14</sup> Kocher, N.; Leusser, D.; Murso, A.; Stalke, D. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3622.

- <sup>15</sup> Mulliken Populations Analysen geben in vielen Fällen keine brauchbaren und glaubwürdigen Aussagen über die Ladungsverteilung, besonders wenn hochionische Verbindungen und unscharfe Basisfunktionen beteiligt sind. Ladungen, die in Anlehnung an die Natürliche Populations Analyse (NPA) berechnet wurden, zeigen diese Mängel nicht und sind relativ Basissatz unabhängig: (a) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735. (b) Reed, A. E.; Curtis, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- <sup>16</sup> Klobukowski, M.; Decker, S. A.; Lovallo, C. C.; Cavell, R. G. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2001**, 536, 189.
- <sup>17</sup> Aktuelle Übersichtsartikel: (a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 158. (b) Jones, N. D.; Cavell, R.G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485.
- <sup>18</sup> Lin, G.; Jones, N. D.; Cossage, R. A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4188; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 4054.
- <sup>19</sup> Fleischer, E. B.; Sung, N.; Hawkinson, S. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4311.
- <sup>20</sup> Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5178.
- <sup>21</sup> Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, 18, 3775.
- <sup>22</sup> Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2000**, 19, 3462.
- <sup>23</sup> Allen, F. A.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Guy Orpen, A.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- <sup>24</sup> Appel, R.; Ruppert, I. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1974**, 406, 131.
- <sup>25</sup> Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96.



# 3. Kapitel

## Synthese, Struktur und Reaktivität von monomeren Calcium-Carben-Komplexen

### 3.1 Einführung

Da der in Kap. 2 beschriebene erste, dimere Calcium-Carbene-Komplex nur sehr abgeschwächte Reaktivität gegenüber sterisch anspruchsvollen, ungesättigten Substraten aufweist, und dies möglicherweise auf seinen dimeren Charakter zurückzuführen ist, wurde die Synthese eines monomeren Komplexes vorgenommen. Hierzu wurde die Größe der Substituenten am Stickstoffatom erhöht, damit die Dimerisierung unterbunden wird (Abb. 3.1). Der Trimethylsilyl-Substituent wurde durch einen 2,6-Diisopropylphenyl-Rest (kurz: DIPP) ausgetauscht.

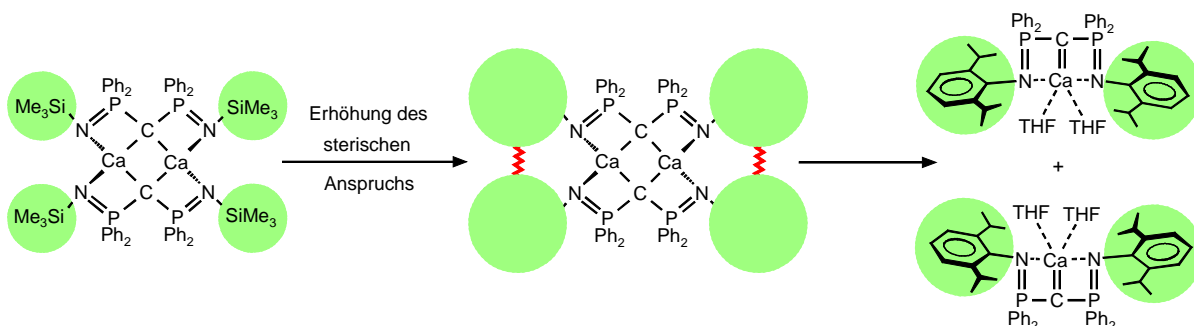
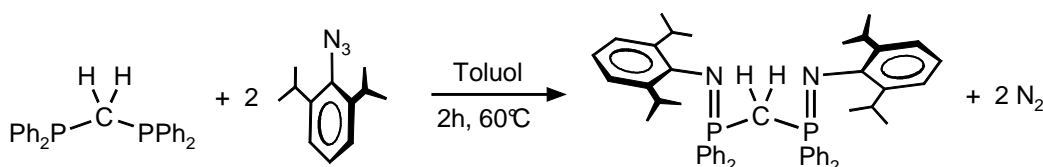


Abb. 3.1: Vermeidung der Dimerisierung durch größere Substituenten an den Stickstoffatomen.

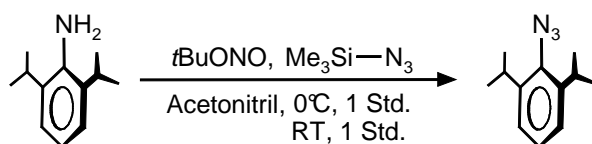
### 3.2 Synthese und Struktur des monomeren Calcium-Carben-Komplexes

Der verwendete Ligand (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> wurde nach einer Vorschrift von Bochmann *et al.* hergestellt (Abb. 3.2).<sup>1</sup>



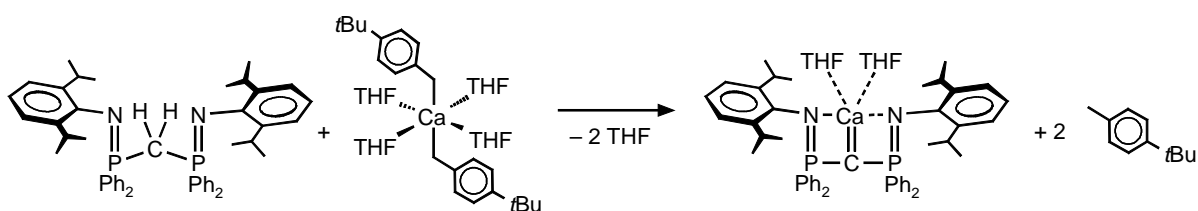
**Abb. 3.2:** Synthese von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$ .

Das zur Ligandsynthese benötigte Azid wurde in Anlehnung an eine sehr einfache Synthesevorschrift von Moses *et al.* hergestellt.<sup>2</sup> Dabei wird das Anilinderivat in Gegenwart von *t*Butylnitrit mit Trimethylsilylazid in Acetonitril zum Azid umgesetzt (Abb. 3.3). Da bei dieser Methode stabile und nicht explosive Edukte verwendet werden ist sie sehr vorteilhaft. Außerdem kann das Rohprodukt nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer sofort für die Synthese des Liganden  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  verwendet werden.



**Abb. 3.3:** Synthese des aromatischen Azids aus dem entsprechenden Anilinderivat.

Die zweifache Deprotonierung des Liganden  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  durch  $(p\text{-}t\text{Bu-Benzy})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  ergab eine saubere Umsetzung zu  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  (Schema 3.1), welches mit 90 %iger Ausbeute isoliert werden konnte. Zudem war es möglich den Komplex aus einer Benzol/Hexan-Mischung zu kristallisieren.

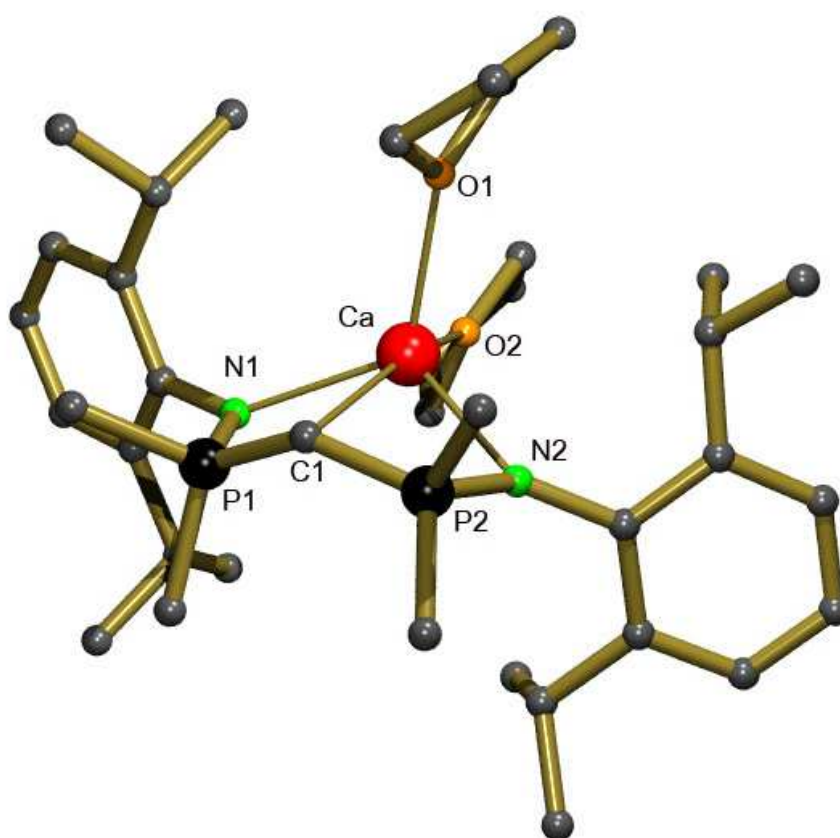


**Schema 3.1:** Synthese von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$ .

Die Kristallstruktur zeigt ein monomeres Calcium-Carben (Abb. 3.4, Tabelle 3.1) mit chelatisierenden Phosphoranimino-Substituenten und zwei zusätzlichen THF-Molekülen. Die Koordinationsgeometrie am  $\text{Ca}^{2+}$  kann als quadratisch pyramidal mit C1, N1, N2 und O2 in basaler und O1 in apikaler Position beschrieben werden. Aufgrund der chelatisierenden

Koordination des dreifach-kordinierenden Liganden ist die quadratische Grundfläche der Pyramide stark verzerrt.

Der Bis(phosphoranimino)-Ligand zeigt die, für diese Art von monomeren Carben-Komplexen, typische „open-book“-Konformation. Diese wurde auch für das monomere Modellsystem  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  berechnet.<sup>3</sup> Der Winkel zwischen den zwei Ca–C–P–N-Ebenen liegt mit  $45.4(1)^\circ$  außerhalb des Bereiches von  $0-37.7^\circ$  für vergleichbare Ti, Zr, Hf und Sm-Komplexe.<sup>4a</sup> Er stimmt aber gut mit dem für das Modellsystem berechneten Wert von  $49.6^\circ$  überein.



**Abb. 3.4:** Kristallstruktur von  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) weggelassen.

Die Länge der Ca–C-Bindung ( $2.551(2) \text{ \AA}$ ) ist sehr gut mit der im dimeren Ca-Carben-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ( $2.548(2) \text{ \AA}$ )<sup>3</sup> vergleichbar. Sie ist bedeutend länger als der Sm–C-Abstand ( $2.467 \text{ \AA}$ ) im vergleichbaren  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -Carben-Komplex<sup>5</sup>  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Sm}-\text{NCy}_2\cdot(\text{THF})$ . Die Differenz von  $0.081 \text{ \AA}$  ist größer als der Unterschied der Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sm}^{3+}$ , welcher lediglich  $0.042 \text{ \AA}$  beträgt

(Ionenradien von sechsfach-koordinierten  $\text{Ca}^{2+}$ : 1.00 Å bzw.  $\text{Sm}^{3+}$ : 0.958 Å).<sup>6</sup> Interessanterweise sind die durchschnittlichen N–Ca-Abstände mit 2.359(1) Å bedeutend kürzer als die N–Sm-Abstände (2.426(4) Å) im  $\text{Sm}^{\text{III}}$ -Komplex. Scheinbar erhöht sich das Verhältnis von Metal–C- zur Metal–N-Bindungslänge mit steigender Kovalenz der Ligand-Metall-Bindung. Der gleiche Trend wurde nicht nur in dimeren Metall-Carbenen<sup>3</sup> (siehe Kap. 2.1) sondern auch in Komplexen, die den C,N-Liganden  $(2\text{-Pyridyl})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}^-$  enthalten,<sup>7</sup> beobachtet.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$ .

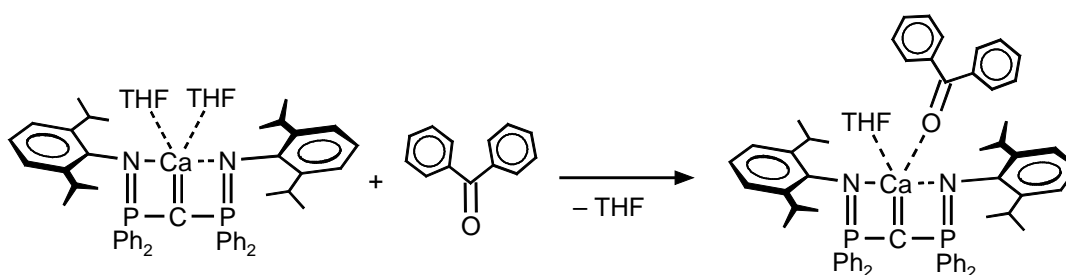
Ca–N1	2.347(1)	P1–N1	1.636(1)	N1–Ca–N2	114.99(4)
Ca–N2	2.371(1)	P2–N2	1.636(1)	C1–Ca–N1	66.77(5)
Ca–C1	2.548(2)	P1–C1	1.660(2)	C1–Ca–N2	66.87(4)
Ca–O1	2.367(2)	P2–C1	1.657(2)	O1–Ca–O2	98.26(5)
Ca–O2	2.358(2)			C1–Ca–O1	100.59(5)
				C1–Ca–O2	159.57(5)

### 3.3 Reaktivität des monomeren Calcium-Carbens gegenüber ungesättigten Verbindungen

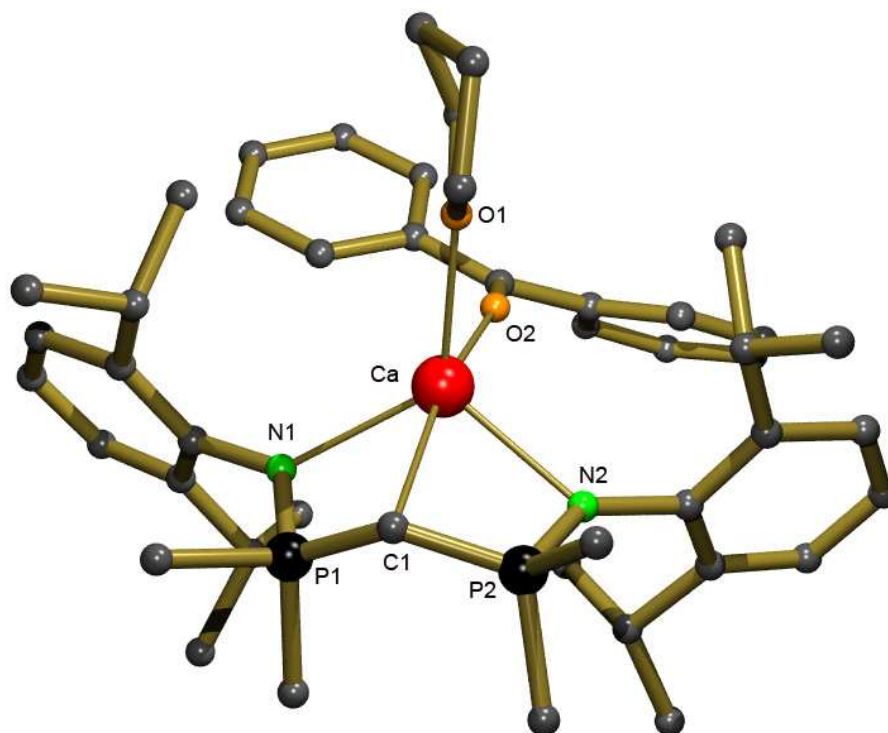
Die Zugabe von Adamantylcyanid zu einer Benzol-Lösung von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  führte im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu keinen nennenswerten Änderungen. Das Spektrum veränderte sich auch nach längerem Erhitzen auf 60 °C nicht. Es konnten weder ein Addukt noch andere Reaktionsprodukte isoliert werden.

Zugabe von Benzophenon zu einer Lösung von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  in Benzol führte zur sofortigen Farbänderung der Lösung zu einem Dunkelrot (bei dem dimeren Calcium-Carben führte Benzophenon-Zugabe zu einer Farbänderung von gelb nach orange). Trotzdem wurden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine signifikanten Änderungen beobachtet. Kristallisationsversuche aus einer konzentrierten Benzol-Lösung führten lediglich zu farblosen Kristallen von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$ . Dennoch konnten, durch Abkühlen einer roten Toluol-Lösung von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  und Benzophenon auf –30 °C, rosarote Kristalle der Stöchiometrie  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})\cdot(\text{O=CPh}_2)$  isoliert werden (Schema 3.2).




**Schema 3.2:** Bildung des Benzophenon-Adduktes

Die Lösung der Kristallstruktur zeigte, dass der basale THF-Ligand in  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  durch einen Benzophenon-Liganden ausgetauscht wurde (Abb. 3.5, Tabelle 3.2). Die Koordinationsgeometrie um das  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion wird durch diese Substitution kaum beeinflusst. Alle Bindungsabstände und -winkel sind quasi gleich. Im Vergleich zum freien Benzophenon-Molekül ( $1.23(1) \text{ \AA}$ ) ist die  $\text{C=O}$ -Bindungslänge im koordinierten Benzophenon-Liganden ( $1.242(3) \text{ \AA}$ ) nur wenig verlängert. Dies lässt darauf schließen, dass die  $\text{C=O}$ -Bindung durch die Koordination am  $\text{Ca}^{2+}$  nicht wesentlich aktiviert wird.


**Abb. 3.5:** Kristallstruktur von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})\cdot(\text{O=CPh}_2)$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ) weggelassen.

Die rote Farbe, welche sowohl in Lösung als auch im Festkörper besteht, entspringt wahrscheinlich einem Charge-Transfer, also einer Ladungsübertragung, auf den Benzophenon-Liganden. Ein komplexer Ketyl-Charakter, wie im blauen Calcium-Ketyl-Komplex,  $\text{Ca}^{2+}(\text{Ph}_2\text{CO}^{\bullet-})_2$ , kann ausgeschlossen werden, da dieser Komplex eine sehr viel längere C–O-Bindungslänge von 1.31(1) Å aufweist.<sup>8</sup> Eine ähnliche Beobachtung wurde kürzlich für ein anderes  $\text{Ca}^{2+}$ -Benzophenon-Addukt  $[(\text{DIPP-nacnac})\text{--Ca--}(\text{OH})\cdot(\text{O=CPh}_2)]_2$  beschrieben.<sup>9</sup>

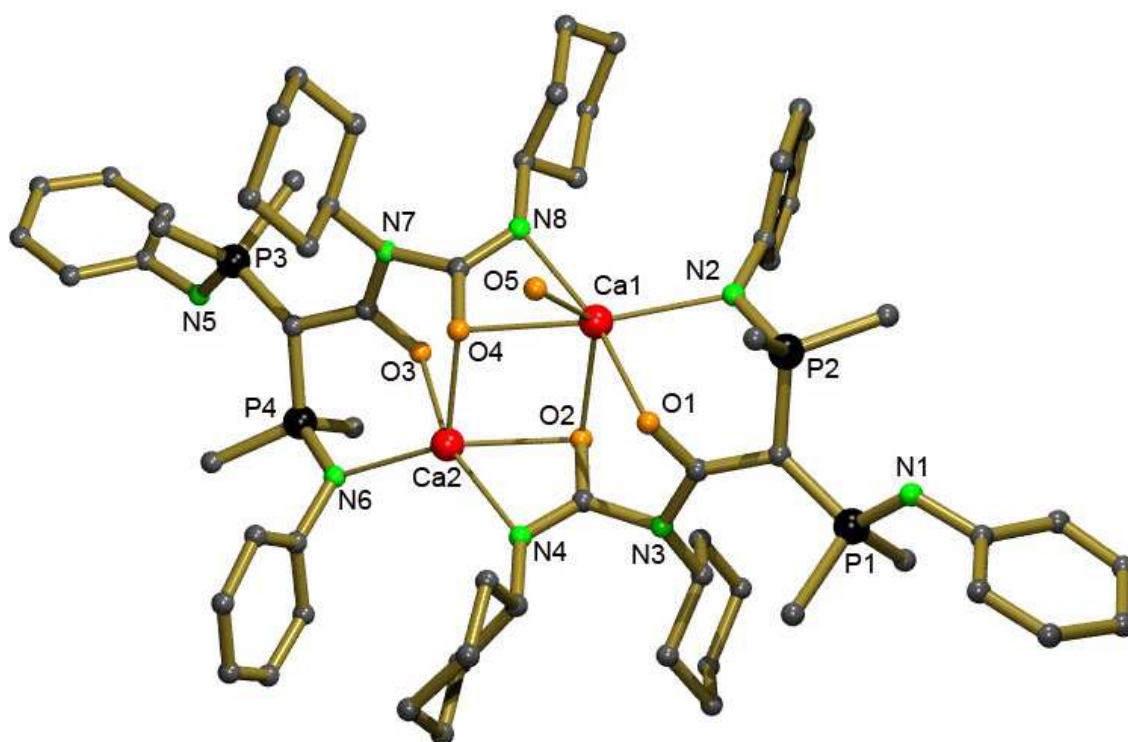
**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})\cdot(\text{O=CPh}_2)$ .

Ca–N1	2.362(2)	P1–N1	1.639(2)	N1–Ca–N2	113.36(6)
Ca–N2	2.357(2)	P2–N2	1.627(4)	C1–Ca–N1	67.36(6)
Ca–C1	2.528(2)	P1–C1	1.669(2)	C1–Ca–N2	66.97(6)
Ca–O1	2.359(2)	P2–C1	1.674(2)	O1–Ca–O2	85.97(7)
Ca–O2	2.326(2)			C1–Ca–O1	110.26(6)
				C1–Ca–O2	163.39(7)

Zugabe von einem 50%igen Überschuss des stark elektrophilen Cyclohexylisocyanats zu einer Benzol-Lösung von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  führte zu einer sofortigen Reaktion. Es konnten große farblose Kristalle für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Kristallstruktur (Abb. 3.6, Tabelle 3.3) enthüllte ein unerwartetes Produkt:  $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C--C(O)--N(Cy)--C(O)--N(Cy)}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2\cdot(\text{THF})$ , welches nach zweifacher Einschiebung von Cyclohexylisocyanat entstanden ist (Schema 3.3). Kristalle können mit einer Ausbeute von 21 % erhalten werden. Die Kristallisation ist reproduzierbar.

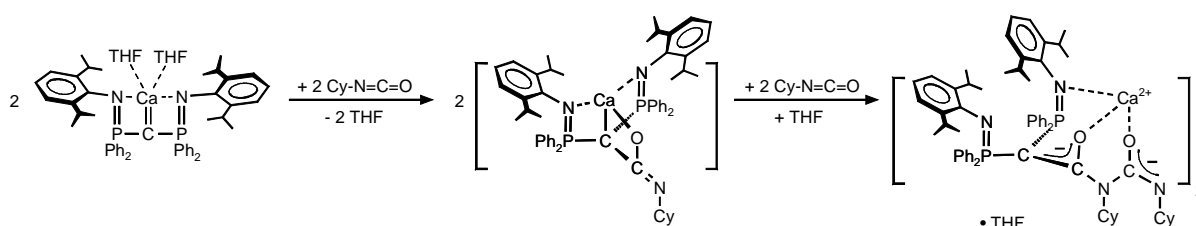
**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C--C(O)--N(Cy)--C(O)--N(Cy)}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2\cdot(\text{THF})$ .

Ca1–O1	2.278(2)	Ca2–O3	2.281(3)	O4–Ca1–N8	53.83(9)
Ca1–O2	2.417(2)	Ca2–O4	2.282(2)	O1–Ca1–N2	71.87(9)
Ca1–N2	2.426(3)	Ca2–N6	2.365(3)	O1–Ca1–O2	70.94(8)
Ca1–N8	2.501(3)	Ca2–O2	2.369(2)	O2–Ca1–O4	75.20(8)
Ca1–O4	2.436(2)	Ca2–N4	2.459(3)	O5–Ca1–O4	76.41(8)
Ca1–O5	2.401(2)			O2–Ca2–N4	55.48(9)
				O3–Ca2–N6	71.77(9)
				O3–Ca2–O4	73.29(9)
				O2–Ca2–O4	79.07(8)



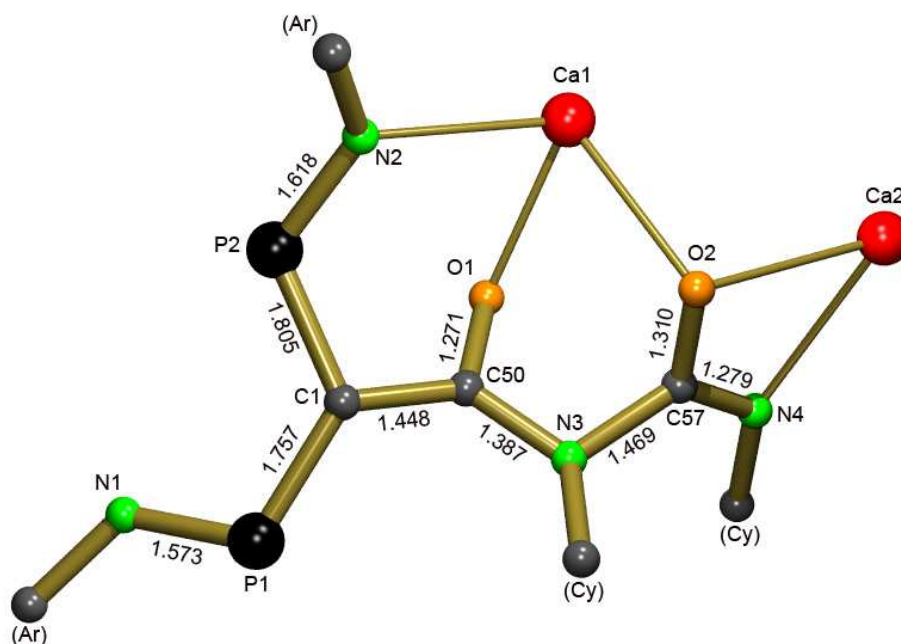
**Abb. 3.6:** Kristallstruktur von  $\{[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das  $\text{C}_{\text{ipso}}$ ), die *i*Pr-Substituenten und die Kohlenstoffe des THF-Liganden weggelassen.

[2+2]-Cycloaddition der  $\text{Ca}=\text{C}$ -Bindung an die  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung führt zu einem Zwischenprodukt (Schema 3.3). Dieses vorgeschlagene Monoinserions-Produkt  $[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]$  konnte nach Reaktion des dimeren Calcium-Carbens  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit dem Isocyanat als  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]$  isoliert werden.<sup>3</sup> Die elektronenreiche Imin-Funktion des Intermediates reagiert nun mit einem zweiten Isocyanat zu  $[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]$ . Dieser Komplex kann als Intermediat in der anionischen Polymerisation von Isocyanaten betrachtet werden.<sup>10</sup>



**Schema 3.3:** Mögliche Syntheseroute für  $\{[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2 (\text{THF})$ .

Das Produkt  $[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)}^2-][\text{Ca}^{2+}]$  kristallisiert als Dimer  $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)}^2-][\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$ , in dem die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen über zwei Sauerstoffe (O2 und O4) verbrückt werden. Die annähernde  $C_i$ -Symmetrie wird durch die Koordination eines zusätzlichen THF-Liganden (O5) am Ca1 gebrochen, wobei Ca2 unsolvatisiert bleibt. Einerseits sind alle Bindungsabstände zu Ca1 um ca. 2-3% länger als die vergleichbaren Bindungen zu Ca2. Andererseits erscheinen die Bindungslängen und -winkel in den Liganden bemerkenswert ähnlich. Durch Analyse der Liganden-Geometrie (Abb. 3.7) lassen sich Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung ziehen.



**Abb. 3.7:** Teilstruktur des Liganden-Rückgrats, Bindungslängen (als Mittelwert beider Liganden) in Å.

Die mittlere C1–C50-Bindungslänge von 1.448(5) Å liegt zwischen der einer typischen C–C-Einfach- (1.53 Å) und C=C-Doppelbindung (1.32 Å).<sup>11</sup> Dies weist auf starke Delokalisierung der Elektronendichte von C1 nach O1 hin. Diese Enolat-Struktur wird durch die gestreckte C50–O1-Bindung von 1.271(4) Å (die durchschnittliche C=O-Bindung in Amiden ist 1.23 Å lang)<sup>11</sup> bestätigt und erklärt das Fehlen eines C1–Ca-Kontaktes in der vorliegenden Struktur. Alle drei C–N-Bindungen sind unterschiedlich lang. Der Abstand C50–N3 ist mit 1.387(4) Å etwas größer als der Durchschnittswert in Amiden (1.35 Å)<sup>11</sup>, wobei N3–C57 (1.469(4) Å) bedeutend länger und C57–N4 (1.279(4) Å) wesentlich kürzer ist. Die kurze C57–N4-Bindung ist mit einer C=N-Doppelbindung in Iminen (1.28 Å)<sup>11</sup> vergleichbar und ist mit einer bedeutenden Ladungsdelokalisierung vom Amid-Kettenende von N4 nach O2 zu

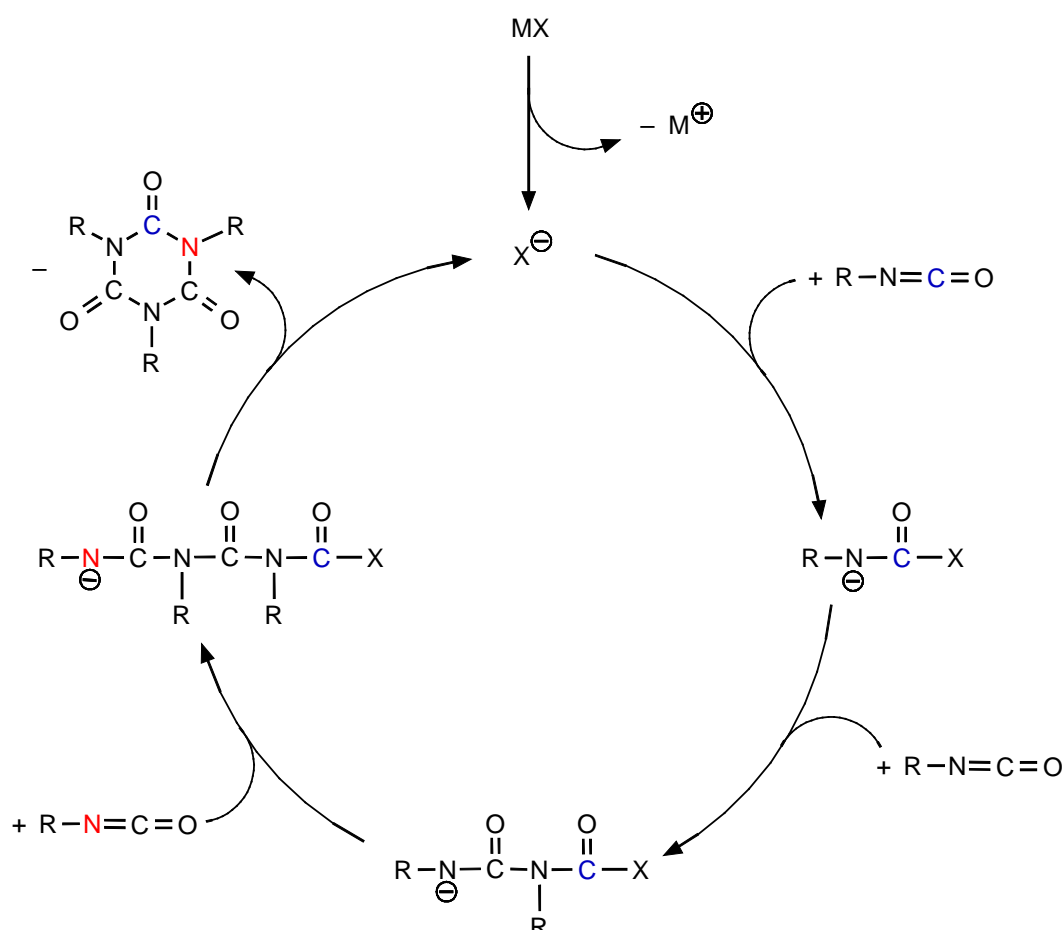
erklären. Der lange C57–O2-Abstand von 1.310(4) Å bestätigt dies. Die überdurchschnittlich hohe Delokalisierung der Elektronendichte auf O2 wird durch die Tatsache verstärkt, dass O2 zwei positiv geladene Ca<sup>2+</sup>-Ionen verbrückt. Weniger starke Delokalisierung wurde in der Kristallstruktur eines Li–Azaenolats beobachtet, in dem die C–N und C–O-Bindungen mit 1.311(2) und 1.274(2) Å gemessen wurden. Die eher lange N3–C57-Bindung von 1.469(4) Å kann mit der Orientierung der C50–N3–C<sub>Cy</sub>-Ebene zur Azaenolat-Ebene (O2–C57–N4) erklärt werden. Die nahezu rechtwinklige Ausrichtung (Winkel zwischen den Ebenen: 79.0(5)°) lässt keine Delokalisierung des einsamen *p*-Elektronenpaares von N3 mit der Azaenolat-Einheit O2–C57–N4 zu. Allerdings erlaubt die koplanare Anordnung der C50–N3–C<sub>Cy</sub>-Ebene mit der Enolat-Ebene C1–C50–O1 (hier beträgt der Winkel zwischen den Ebenen 13.3(5)°) Konjugation des einsamen Elektronenpaares von N3 mit dem Enolat-System C1–C50–O1. Die Delokalisierung der Elektronen in ein negativ geladenes Enolat-System ist allerdings eher unwahrscheinlich. Dadurch erklärt sich auch die leicht gestreckte N3–C50-Bindung von 1.387(4) Å.

Es sollte nicht unerwähnt bleiben, dass die Verdrehung in der P<sub>2</sub>C–C(O)–N(Cy)–C(O)–N(Cy)-Kette an die in Polyisocyanaten erinnert. Diese bilden typische 8<sub>3</sub>-Helices.<sup>12</sup> Der Ursprung dieser helicalen Strukturen liegt in der O...O-Abstoßung, diese resultiert dann in einer Drehung aufeinander folgender planarer –[(R)N–C(O)]–Einheiten.<sup>10</sup>

### 3.4 Katalytische Trimerisierung von Isocyanaten mit dem Calcium-Carben-Komplex

Die Trimere der Isocyanate (Isocyanurate) werden unter anderem als Additive in Polyurethanen eingesetzt. Gemische von Polymeren mit Isocyanuraten weisen erhöhte thermische Beständigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen Feuer und Chemikalien auf.<sup>13</sup> Triaryl-isocyanurate werden beispielsweise oft als Aktivatoren in der Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolactamen von Nylon mit hoher Schmelz-Viskosität eingesetzt.<sup>14</sup> Triallylisocyanurate wurden zur Herstellung von feuerbeständigem Laminier-Materialien für elektronische Bauteile eingesetzt.<sup>15</sup>

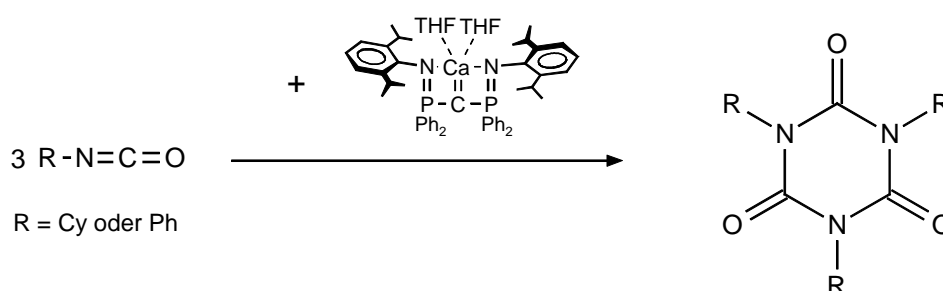
Der Komplex  $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$  stellt ein Modell für eine wachsende Kette während einer anionischen Polymerisation von Isocyanaten mit einem Organocalcium-Initiator dar. Seine Bildung lässt auf eine mögliche Anwendung der Calcium-Carbene als Polymerisations-Katalysator für sekundäre Isocyanate schließen. Sekundäre Isocyanate sind aufgrund des sterischen Anspruchs bisher nicht polymerisierbar.<sup>16</sup> In Polymerisationsexperimenten bei niedrigen Temperaturen ( $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ) zeigte der Calcium-Carben-Komplex  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca} \cdot (\text{THF})_2$  keinerlei Reaktivität gegenüber Cyclohexylisocyanat. Bei Raumtemperatur wurde die Bildung von cyclischen Trimeren beobachtet. Diese ist bei höheren Temperaturen typisch und ist auf „backbiting“ in der wachsenden Polymerkette zurückzuführen.<sup>16b</sup>



**Schema 3. 4:** Katalysezyklus für das sogenannte „backbiting“, welches bei der Homopolymerisation von Isocyanaten bei höheren Temperaturen auftreten kann.  $\text{MX}$  ist z. B.  $\text{NaCN}$ .

Die Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat (Schema 3.5) mit  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca} \cdot (\text{THF})_2$  ist extrem langsam. Bei einer Reaktion in Masse mit einer Beladung von 5 mol% Katalysator bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  können nach einer Woche lediglich 80 %

Umsetzung verzeichnet werden. Dies ist bedeutend langsamer als die Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat mit dem kürzlich eingeführten Arduengo-Carben-Katalysator (99 % Umsatz nach 1 Std. bei 1 mol% Katalysatorkonzentration).<sup>17</sup> Immerhin kann zügiger Umsatz bei der Trimerisierung von Phenylisocyanat beobachtet werden (ca. 90 % Umsatz nach 3 Std. bei Raumtemperatur und einer Katalysatorbeladung von 1 mol%).



**Schema 3.5:** Trimerisierung von Isocyanaten.

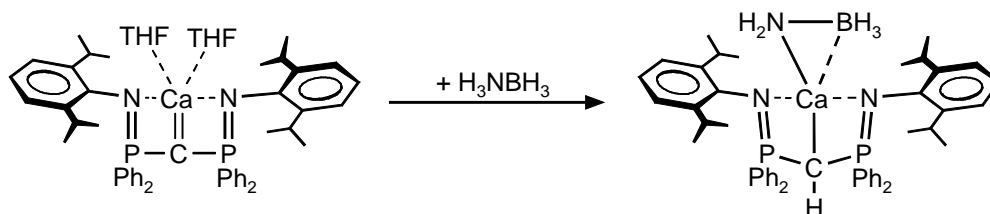
Der Komplex  $\{[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{Cy})^2]^{-}[\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$  kann als Zwischenprodukt in der Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat angesehen werden. Er ist in Lösung nicht stabil und zerfällt teilweise in das Monoinserptionsprodukt und Cyclohexylisocyanat, welches unter diesen Bedingungen trimerisiert. Das Produkt nach zweifacher Insertion von Cyclohexylisocyanat kann allerdings durch ESI-TOF-MS-Untersuchungen nachgewiesen werden. Die Reversibilität der Isocyanat-Polymerisation ist bereits bekannt.<sup>18</sup>

### 3.5 Reaktivität des monomeren Calcium-Carbens gegenüber protischen Verbindungen

Um Zugang zu neuen Calcium-Komplexen mit unterschiedlichen Funktionalitäten zu erhalten eignet sich die Umsetzung des monomeren Carbens mit protischen Verbindungen. Dabei erfolgt dann eine Protonierung des Liganden. Am Metallzentrum wird gleichzeitig ein neuer Ligand mit entsprechender Funktionalität koordiniert.

Umsetzung von  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca} \cdot (\text{THF})_2$  mit 1 Äqiv. Amonaboran ( $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ) führt zur Bildung eines neuen Komplexes (Schema 3.6). Im NMR-Untersuchungen konnte die neue Spezies identifiziert werden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Calcium-

amidoboran-Komplex  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH-Ca-NH}_2\text{BH}_3$ . Leider war es bisher nicht möglich diesen Komplex zu kristallisieren.



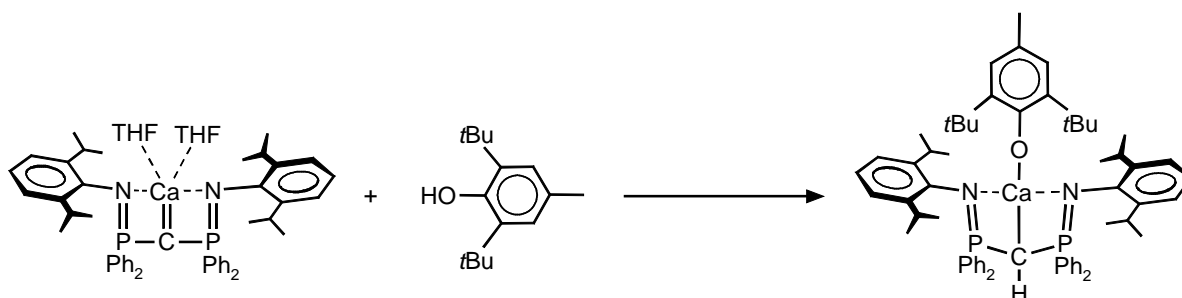
**Schema 3.6:** Synthese von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH-Ca-NH}_2\text{BH}_3$ .

Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum können folgende Protonen den entsprechenden neuen Signalen zugeordnet werden:

Gruppe	$\delta$ [ppm]	Signal	Intensität
$\text{NH}_2$ (Amidoboran-Ligand):	0.38	breit	2 H
$\text{BH}_3$ (Amidoboran-Ligand):	0.88–0.11	breit	3 H
$\text{R}_2\text{CH}$ (Rückgratproton PCP-Ligand):	2.55	t	1 H

Da  $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$  sehr acide ist, kann im NMR-Spektrum auch zu 30 % der Ligand nachgewiesen werden.

Zugabe einer benzolischen Lösung eines Alkohols zu einer orangen Lösung von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  führt zu einer sofortigen Gelbfärbung. Laut NMR-Untersuchungen entsteht das erwartete Alkoholat (Schema 3.7).



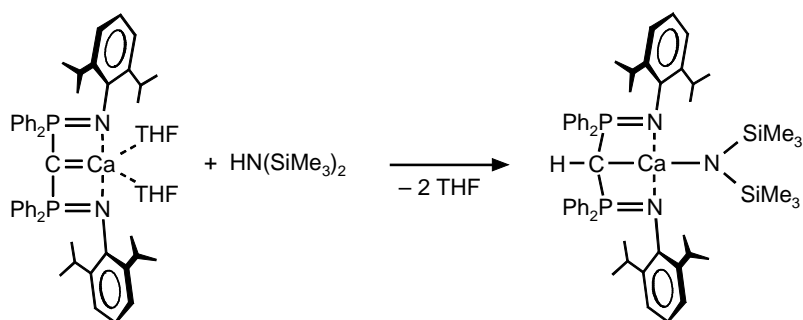
**Schema 3.7:** Reaktion des Calciumcarbens mit einem Alkohol.

Eine Isolierung und Kristallisation war auch hier bisher leider nicht möglich. Das Rohprodukt konnte nur im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum analysiert werden.



Gruppe	$\delta$ [ppm]	Signal	Intensität
$\text{CH}_3$ (DIPP):	0.8–1.1	br	24 H
<i>t</i> Bu (Alkoholat):	1.67	s	18 H
$\text{CH}_3$ (Alkoholat):	2.39	s	3 H
$\text{R}_2\text{CH}$ (Rückgratproton PCP-Ligand):	2.55	t	1 H
$\text{CH}$ (DIPP)	3.76	quin	4 H
Aromaten:	6.74; 6.85; 7.04; 7.32	m	28 H

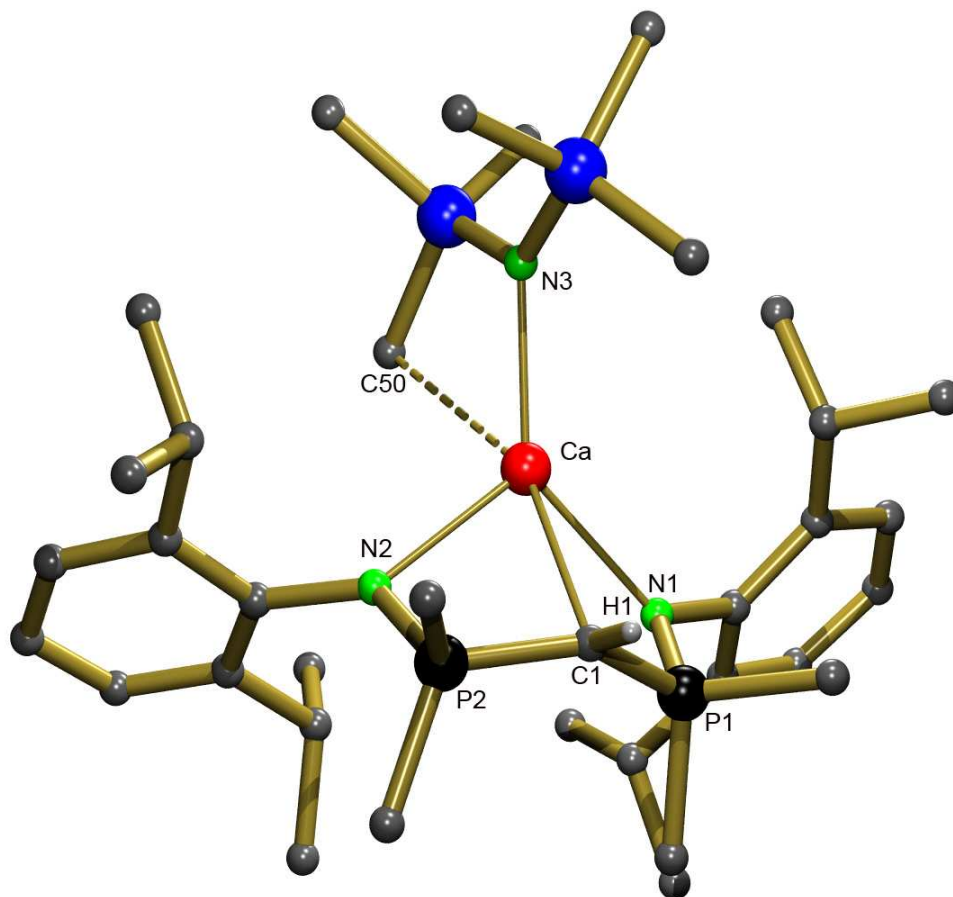
Durch Zugabe von einem Äquiv.  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  zu einer Benzol-Lösung des monomeren Carben-Komplexes  $(\text{DIPP-N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$  wurde der Ligand protoniert und es konnte ein heteroleptisches Amid  $(\text{DIPP-N}=\text{PPh}_2)\text{CH}-\text{Ca}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  isoliert werden (Schema 3.8). Dies lässt Rückschlüsse auf den  $\text{p}K_{\text{a}2}$  des Liganden  $(\text{DIPP-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  ziehen. Dieser muss somit weit über 25.8 liegen, dem  $\text{p}K_{\text{a}}$  von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ .<sup>19</sup>



**Schema 3.8:** Reaktion von  $(\text{DIPP-N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$  mit  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ .

Aus einer stark konzentrierten Benzol-Lösung wurden farblose Kristalle isoliert. Die Kristallstruktur (Abb. 3.8) zeigt, dass der Komplex ohne zusätzlichen THF-Liganden kristallisiert. Das zentrale  $\text{Ca}^{2+}$  ist fünffach koordiniert. Der Bis(phosphoranimino)-Ligand koordiniert auf seine tridentate Weise über den Kohlenstoff und die beiden Imino-Funktionen. Der Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand weist neben der  $\text{Ca-N}$ -Bindung eine agostische Wechselwirkung zwischen Calcium und einer Methyl-Gruppe (Abstand  $\text{Ca-C50}$ : 2.941(4) Å) auf. Der  $\text{Ca-C1}$ -Abstand ist mit einer Länge von 2.698(3) Å etwas kürzer als in dem sehr gut vergleichbaren  $(\text{Mes-N}=\text{PPh}_2)\text{CH}-\text{Ca}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\cdot(\text{THF})$  (2.713(7) Å).<sup>20</sup> In diesem Komplex sind die Diisopropylphenyl-Gruppen durch Mesityl-Substituenten ausgetauscht. Durch den geringfügig höheren sterischen Anspruch der DIPP-Gruppen koordiniert in

(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> kein zusätzlicher THF-Ligand. Es kommt dadurch zu der oben bereits erwähnten agostischen Wechselwirkung zwischen Calcium und der Methyl-Gruppe des Amid-Liganden.



**Abb. 3.8:** Kristallstruktur von (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome (außer HCP<sub>2</sub>) und alle Phenyl-Kohlenstoffatome (außer das C<sub>ipso</sub>) weggelassen

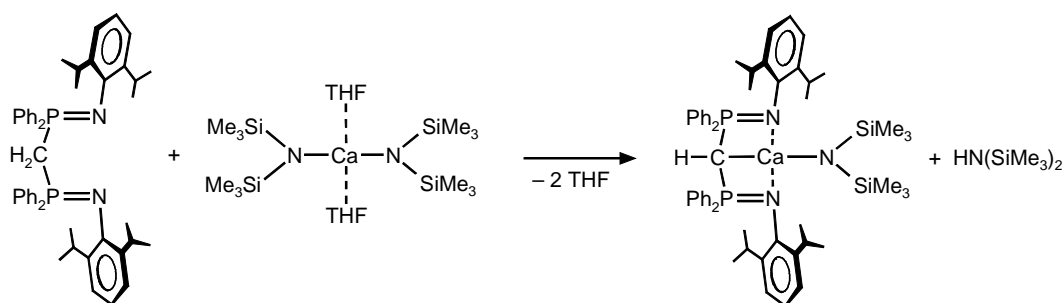
**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Ca–N1	2.399(2)	P1–N1	1.607(2)	N1–Ca–N2	103.88(7)
Ca–N2	2.378(2)	P2–N2	1.607(2)	C1–Ca–N1	64.03(7)
Ca–N3	2.280(2)	P1–C1	1.740(3)	C1–Ca–N2	63.81(7)
Ca–C1	2.698(3)	P2–C1	1.730(3)	P1–C1–P2	134.75(17)
Ca–C50	2.941(4)				

Die N1–Ca–N2-Winkel in (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und (Mes–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(THF) stimmen mit 103.9(1)° bzw. 103.3(2)° gut überein. Die durchschnittlichen Ca–N<sub>PCP-Ligand</sub>- und Ca–N<sub>Amid</sub>-Bindungen sind mit 2.338(2) bzw. 2.280(2) Å augenscheinlich kürzer als in (Mes–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(THF) (2.439(6)

bzw. 2.331(6) Å). Dies hängt mit der niedrigeren Koordinationszahl von  $\text{Ca}^{2+}$  in  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  zusammen. Die  $\text{Ca-N}_{\text{Amid}}$ -Bindungslänge in  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  ist gut mit dem  $\text{Ca-N}$ -Abstand der endständigen Amid-Liganden im dimeren  $\{\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}_2$  (Mittelwert: 2.275(6) Å)<sup>21</sup> und der  $\text{Ca-N}$ -Bindungslänge im Ether-Addukt  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{DME})$  (2.271(3) Å) vergleichbar. Der durchschnittliche  $\text{Ca-N}$ -Abstand im THF-Addukt  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$  ist mit 2.302(3) Å<sup>22</sup> etwas länger als im vorliegenden heteroleptischen Calcium-Amid.

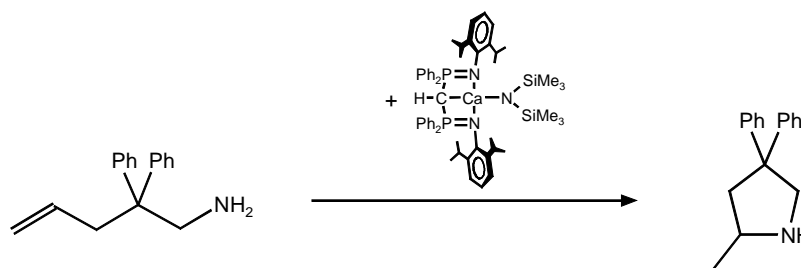
Dieser Komplex kann auch durch Reaktion des Liganden  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  mit homoleptischen Calcium-Amid  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2 \cdot (\text{THF})_2$  synthetisiert werden (Schema 3.9).



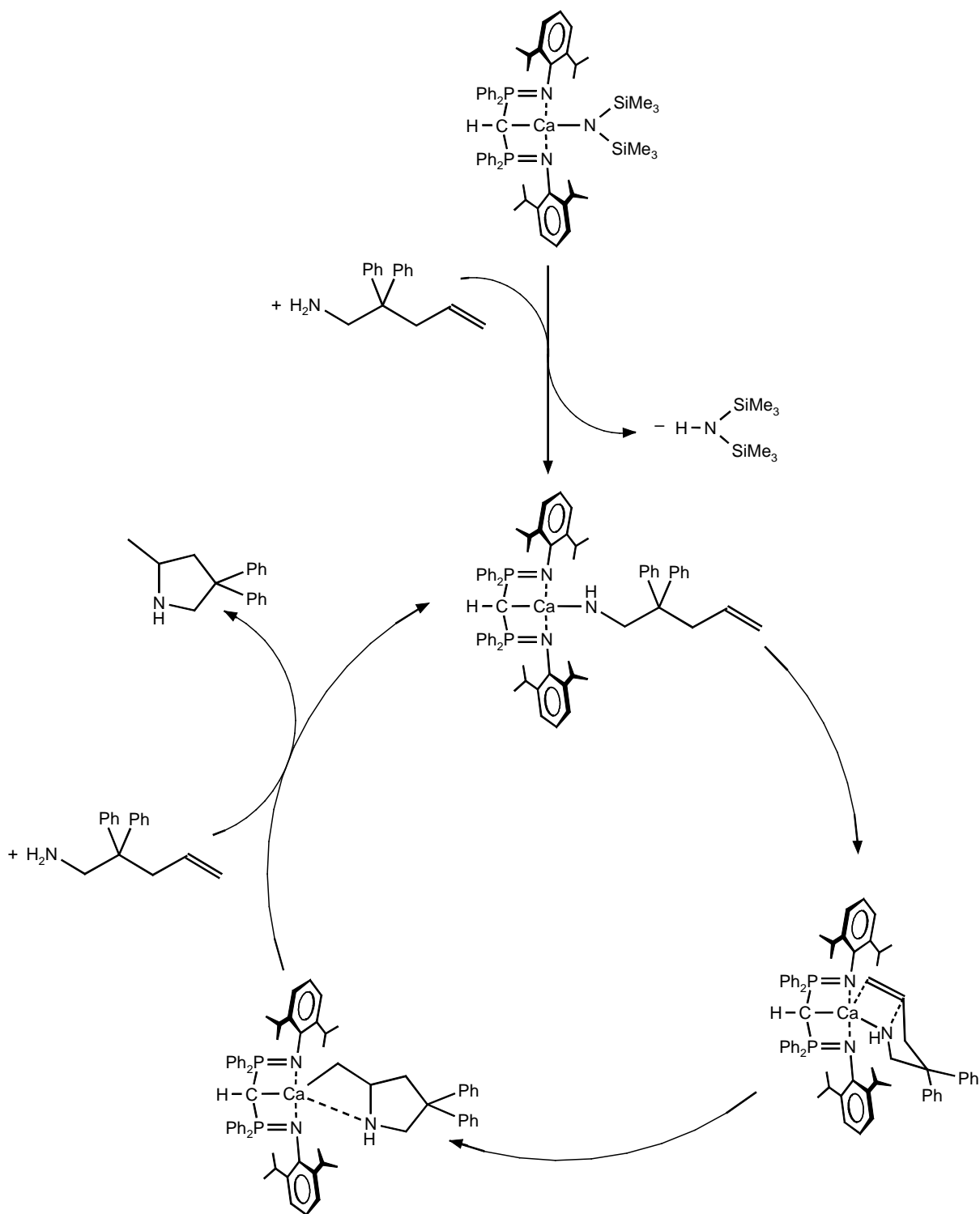
**Schema 3.9:** Synthese von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  ausgehend vom Liganden.

### 3.6 Intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten

$(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde als Katalysator für die intramolekulare Hydroaminierung getestet (Schema 3.10).



**Schema 3.10:** Intramolekulare Hydroaminierung mit  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$

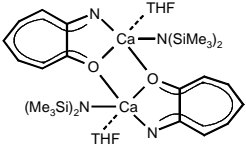
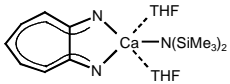
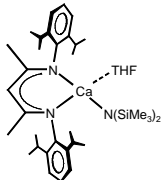
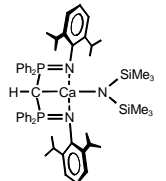
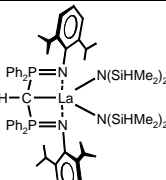
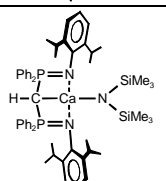


**Tabelle 3.5:** Vorgeschlagener Mechanismus für die intramolekulare Hydroaminierung.<sup>23</sup>

Bei einer Beladung mit 10 mol% Katalysator konnte 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten nach 5 Min. bei Raumtemperatur vollständig umgesetzt werden (Tabelle 3.6, Eintrag 4). Bei einer zweiten Beladung ist eine vollständige Umsetzung ebenfalls nach 5 Min. zu verzeichnen. Führt man die Katalyse mit lediglich 4 mol% Beladung des heteroleptischen Calciumamids

(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch, so ist die Reaktion nach 15 Min. vollständig (Tabelle 3.6, Eintrag 6).

**Tabelle 3.6:** Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten.

Eintrag	Komplex	Beladung [mol%] <sup>a</sup>	T [°C]	t [Min.]	Umsetzung [%]
1		10	25	60	99 <sup>24</sup>
2		10	25	15	99 <sup>24</sup>
3		10	25	15	99 <sup>25</sup>
4		10	25	5	99
5		4	60	90	99 <sup>26</sup>
6		4	25	15	99

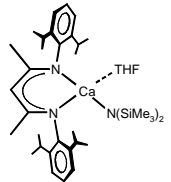
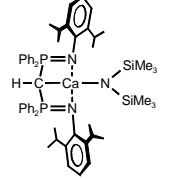
a) bezogen auf die aktive Gruppe M–NR<sub>2</sub>

Tabelle 3.6 zeigt den Vergleich mit anderen Katalysatoren. Die von Roesky *et al.*<sup>24</sup> verwendeten Katalysatoren zeigen bei Raumtemperatur und einer Beladung von 10 mol% Calcium-Katalysator geringere (Eintrag 1) oder vergleichbare (Eintrag 2) Aktivität. Ein anderes von Hill *et al.* eingesetztes heteroleptisches Calciumamid (Eintrag 3) zeigt ebenfalls ähnliche Aktivität.<sup>25</sup> Ein von Roesky *et al.* verwendeter Lanthan-Komplex (Eintrag 5) zeigt bei einer Katalysator-Beladung von 4 mol% bei 60 °C nach 90 Min. nahezu vollständige

Umsetzung.<sup>26</sup> Mit  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  ist dies bereits nach 15 Min. bei Raumtemperatur der Fall.

Unlängst veröffentlichten Hill *et al.* Studien zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen mit Calcium und Magnesium.<sup>23</sup> Hill *et al.* konnten zeigen, dass es möglich ist 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten bei einer Beladung von 2 mol%  $\{\text{DIPP-NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{N-DIPP}\}\text{-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Min. quantitativ umzusetzen (Tabelle 3.7, Eintrag 1). Das hier neu eingeführte  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  schafft dies bei einer Beladung von 4 mol% (Eintrag 2).

**Tabelle 3.7:** Katalytische intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten.

Eintrag	Komplex	Beladung [mol%] <sup>a</sup>	T [°C]	t [Min.]	Umsetzung [%]
1		2	25	15	99 <sup>23</sup>
2		4	25	15	99

a) bezogen auf die aktive Gruppe M-NR<sub>2</sub>

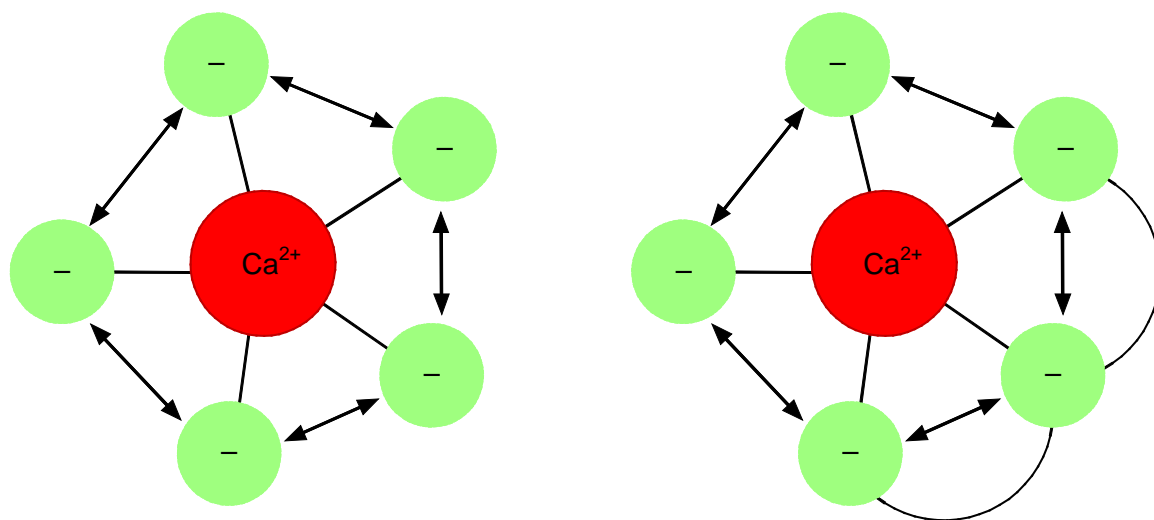
Letztendlich hat sich gezeigt, dass  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  ein aktiver Katalysator in der intramolekularen Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten ist. Er ist allerdings weniger aktiv als  $\{\text{DIPP-NC}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)\text{N-DIPP}\}\text{-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$ . Ein Vergleich mit anderen literaturbekannten Katalysatorsystemen zeigt, dass der neue Calcium-Komplex größtenteils eine höhere Reaktivität als die etablierten Systeme aufweist.

### 3.7 Vergleich der Ca-C-Bindungslängen in unterschiedlich koordinierten Ca-Komplexen

Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt bildet die Beschaffenheit der M-C-Bindung in Komplexen mit dem zweifach deprotonierten Ligandsystem  $(\text{R-N=PPh}_2)\text{C}^{2-}$  die Grundlage für Diskussionen. Da die Sm-C-Bindung in  $(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{C=Sm}(\text{NCy})_2\cdot\text{THF}$  recht lang ist und

in den Bereich einer Sm–C-Einfachbindung fällt wurde der Doppelbindungscharakter angezweifelt.<sup>27</sup> Fässler und Grützmacher haben aber gezeigt, dass traditionelle Indikatoren für Mehrfachbindungen (wie z. B. planare oder lineare Strukturen, kurze Bindungslängen sowie Bindungsenergien) von Konzepten abstammen, die entwickelt wurden um den Bindungscharakter einiger weniger Elemente (nämlich C, N, und O) zu ermitteln.<sup>28</sup>

Die M–C-Bindungslänge hängt bei Calciumorganylen stark von der Koordinationszahl ab. Die Orbitale des  $\text{Ca}^{2+}$  spielen bei der Bindung eigentlich überhaupt keine Rolle, da sie energetisch viel zu hoch liegen. Man stelle sich das Calciumkation als zweifach positiv geladene Kugel vor (siehe Abb. 3. 9). Um diese Kugel ordnen sich nun die negativ geladenen Liganden so an, dass der Abstand zwischen ihnen möglichst groß ist. Je nach sterischem Anspruch und eventuellen zusätzlichen Donorgruppen an den bereits koordinierten Liganden wird die Koordinationssphäre um das Calcium noch mit neutralen Liganden wie beispielsweise THF oder DME aufgefüllt.

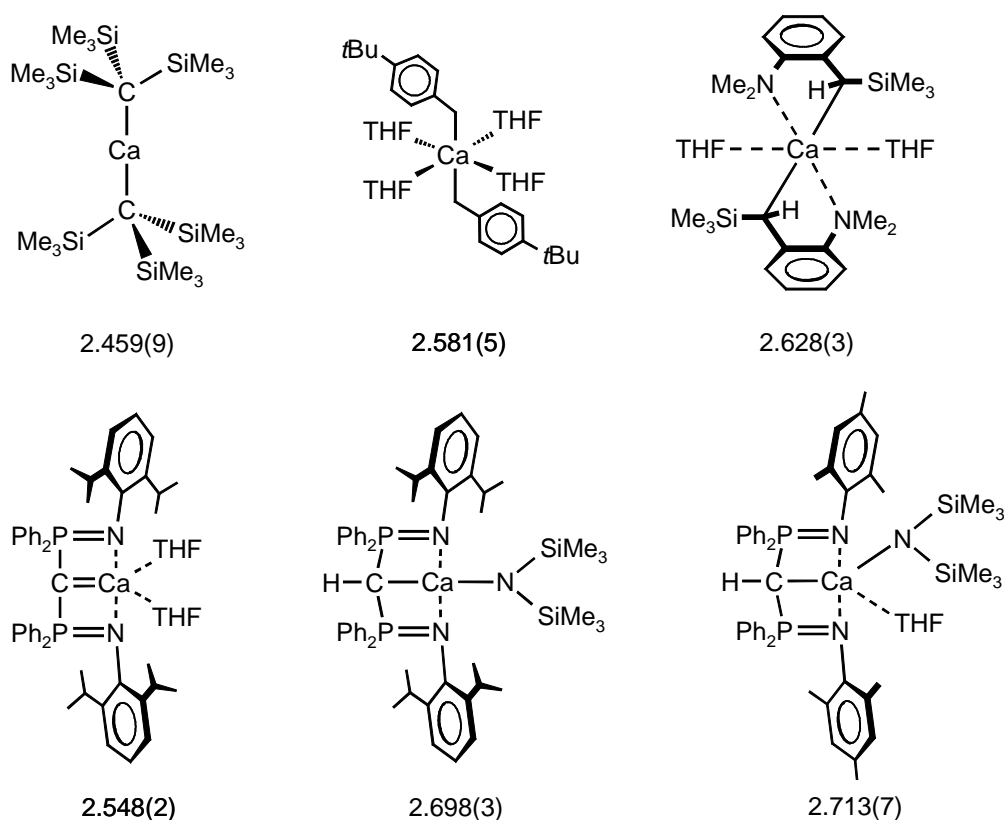


**Abb. 3. 9:** Koordination von Liganden an einem fünffach koordinierten  $\text{Ca}^{2+}$ -Zentrum. Die negativen Liganden (negativ geladen oder Liganden mit Donoratomen z. B. Neutralliganden wie THF) werden elektrostatisch vom positivem Calcium angezogen. Die Liganden stoßen sich dabei gegenseitig ab. Rechts: Modellkomplex, der Ligand mit koordinierenden Seitenarmen enthält z. B.  $(\text{R}-\text{N}=\text{PPh}_2)\text{C}^{2-}$ .

Um die Diskussion über eine mögliche „Doppelbindung“ bei hohem ionischen Bindungsanteil etwas zu vertiefen, können die Ca–C-Bindungslängen, unter Einbezug der Koordinationszahlen, einiger Komplexe verglichen werden. Üblicherweise liegt der Ca–C-Abstand für eine Einfachbindung in einem Bereich von 2.45 – 2.65 Å. Die Bindungslängen des dimeren

(2.588(3) Å) und des monomeren (2.548(2) Å) Calcium-Carben-Komplexes liegen innerhalb dieses Bereichs.

Einige ausgewählte Komplexe und die entsprechenden Ca–C-Bindungsabstände sind in Abb. 3.10 dargestellt. Die Unterschiede in den Ca–C-Bindungslängen der Komplexe können mit den verschiedenen Koordinationssphären und unterschiedlichen Ladungen um das Calciumzentrum erklärt werden. In  $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ <sup>29</sup> koordinieren lediglich zwei Liganden am zentralen  $\text{Ca}^{2+}$ . Der hohe sterische Anspruch der Trimethylsilylmethanid-Liganden lässt keinen Platz für zusätzlich koordinierende Moleküle. Die Bindung ist mit 2.459(9) Å somit sehr kurz.



**Abb. 3.10:** Verschiedene Calcium-Komplexe mit den Ca–C-Bindungslängen in Å.

In den beiden dargestellten benzyllischen Komplexen  $(p\text{-}t\text{Bu-Benzyl})_2\text{Ca}(\text{THF})_4$  und  $\text{DMAT}_2\text{Ca}(\text{THF})_2$ <sup>30</sup> ist das Calcium-Ion jeweils sechsfach koordiniert. Aufgrund der höheren Koordinationszahl wird die Ca–C-Bindung im Vergleich zur Bindung in  $\text{Ca}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$  gestreckt. In  $\text{DMAT}_2\text{Ca}(\text{THF})_2$  koordiniert zusätzlich der Stickstoff der Dimethylamino-Gruppe am Calcium. Dadurch dass der Ligand bidentat bindet ist der Ca–C-Abstand



verglichen mit  $(p\text{-}t\text{Bu-Benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  etwas länger. Es bietet sich ein Vergleich mit dem heteroleptischen Calcium-Amid  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  an. In diesem Komplex liegt derselbe Ligand wie im monomeren Calcium-Carben  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  vor. Die Ca–C-Bindungslängen ist mit 2.548(2) Å im Carben-Komplex kürzer als im Amid (2.698(3) Å). Dies unterstreicht die Theorie einer Doppelbindung denn im Carben ist die Koordinationszahl des Calciums mit fünf um eins höher als im Amid, somit sollte die Bindungslänge im Falle einer Einfachbindung länger als im Amid sein. Vergleicht man außerdem die Ca–C-Bindungsabstände von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  und  $(\text{Mes-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2\cdot(\text{THF})$ , in dem der Bis(phosphoranimino)methanid-Ligand nur leicht modifiziert ist, so zeigt sich bei gleicher Koordinationszahl eine bemerkenswert kürzerer Ca–C-Abstand (2.548(2) Å im Carben und 2.713(7) Å im Amid). Dies ist also ein weiteres Argument dafür, dass die beschriebenen Calcium-Carben-Komplexe tatsächlich Metall-Carbene sind, in denen eine vorwiegend „ionische Doppelbindung“ vorliegt.

### 3.8 Schlussfolgerungen

Die Kernigkeit von Calcium-Carben-Komplexen kann durch den sterischen Anspruch der Liganden kontrolliert werden. Die Einführung großer Substituenten am terminalen Stickstoffatom des Bis(phosphoranimino)-Liganden ermöglicht die Isolierung des monomeren Calcium-Carbens  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$ .

Monomere Calcium-Carbene weisen das gleiche träge Reaktionsverhalten wie dimere Calcium-Carben-Komplexe auf. Dadurch ist es möglich den Koordinations-Komplex  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})\cdot(\text{O=CPh}_2)$  zu isolieren.

Das träge Reaktionsverhalten von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  als Katalysator zur Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat ist möglicherweise der ausschlaggebende Faktor, der die reproduzierbare Isolierung eines wohldefinierten Zwischenprodukts in diesem Prozess ermöglicht.

Gegenüber kleinen protischen Substraten zeigt  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  sehr viel höhere Reaktivität, wie Reaktionen mit Aminoboran, Alkohol und Amin zeigen. Obwohl bisher keine Reaktionsprodukte mit dem Aminoboran und dem Alkohol isoliert werden

konnten, war es doch möglich ein neues heteroleptisches Calciumamid zu kristallisieren. Dieses kann sowohl aus Reaktion des Calcium-Carben-Komplex mit dem Amin oder aus Umsetzung des Liganden mit dem homoleptischen Amid-Komplex synthetisiert werden.  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$  katalysiert die intramolekulare Hydroaminierung von 1-Amino-2,2-diphenyl-4-penten.

## 3.9 Experimenteller Teil

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>1</sup>,  $(\textit{para-tBu-Benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$ <sup>31</sup> und  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\cdot(\text{THF})_2$ .<sup>32</sup>

### Synthese von DIPP-N<sub>3</sub>:

2,6-Diisopropylanilin (4.26 g, 4.5 ml, 24 mmol) wurden in 12 mL Acetonitril gelöst und auf 0°C abgekühlt. Zunächst wurde *t*Butylnitrit (3.72 g, 4.32 mL, 36.2 mmol) zugespritzt. Danach wurde Trimethylsilylazid (3.33 g, 3.90 mL, 28.9 mmol) bei 0°C langsam zugetropft, sodass die Gasentwicklung nicht zu stark wurde, und für 1 Std. gerührt. Danach wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Das gelbe Öl ist sauberes Produkt (4.87 g, 99.8 %) und kann ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  1.28 (d, 12 H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, CHMe<sub>2</sub>), 3.67 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.9 Hz, 2 H, CHMe<sub>2</sub>), 7.11-7.24 (m, 3 H, *m*-, *p*-Ph).

### Synthese von (DIPP-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca·(THF)<sub>2</sub>:

$(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (0.47 g, 0.64 mmol) und  $(\textit{p-tBu-Benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  (0.44 g, 0.71 mmol) wurden in 6 mL Benzol gelöst. Nachdem die orange Lösung für 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden alle flüchtigen Bestandteile am Vakuum abgezogen. Der daraus resultierende gelbe Schaum wurde am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 20 Min.) getrocknet, dreimal mit je 4 mL Pentan gewaschen und erneut am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 20 Min.) getrocknet. Das Rohprodukt, ein gelbes Pulver (0.53 g, 90 %), ist sauber. Kristallisation aus einer Hexan/Benzol-Mischung führte zu farblosen Blöcken, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden.

Schmp: 288–289 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>57</sub>H<sub>70</sub>CaN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (*M* = 917.23): C, 74.64; H, 7.69. Gefunden: C, 74.17; H, 7.75. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  0.94

(d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.09 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 3.96 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.91-6.95 (m br, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 7.11 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 4H, *m*-DIPP), 7.23 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 2 H, *p*-DIPP), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.5$  Hz, 8 H, *o*-Ph).  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 20°C):  $\delta$  0.03 ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  26.6 (*i*Pr), 28.7 (*i*Pr), 120.9 (s, *p*-DIPP), 123.4 (s, *m*-DIPP), 126.9 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.4$  Hz, *m*-Ph), 127.7 (s, *p*-Ph), 132.7 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.6$  Hz, *o*-Ph), 142.9 (m, AXX'-Spinsystem, *ipso*-Ph), 144.8 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.0$  Hz, *o*-DIPP), 148.6 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 5.6$  Hz, *ipso*-DIPP). Das Signal für den Carben-Kohlenstoff ist im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum nicht zu sehen (wie bei analogen Carben-Komplexen).<sup>5,33</sup>

#### Synthese von $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})\cdot(\text{O=CPh}_2)$ :

$(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  (40.6 mg, 44.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde in 0.5 mL Benzol gelöst. Zugabe von Benzophenon (8.0 mg, 43.9  $\mu\text{mol}$ ) zu dieser orangen Lösung führte zu einer sofortigen Farbänderung zu rot. Das Ausgangsvolumen wurde auf ein Fünftel reduziert und die rote Lösung anschließend auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es bildeten sich Kristalle in Form von roten Blöcken (39.0 mg, 87 %).

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{CaN}_2\text{O}_2\text{P}_2$  ( $M = 1027.35$ ): C, 77.16; H, 7.06. Gefunden: C, 77.00; H, 7.36.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.90 (br, 12 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 0.95 (br, 12 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.05 (br, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.88-6.96 (br, 16 H, *m*- and *p*-Ph, *m*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 7.06 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$  Hz, 2 H, *p*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 7.17 (br, 4 H, *p*-DIPP), 7.25 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$  Hz, 4 H, *m*-DIPP), 7.36 (br, 4 H, *o*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 7.99 (br, 8 H, *o*-Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  26.5 (*i*Pr), 28.6 (*i*Pr), 120.6 (s, *p*-DIPP), 123.4 (s, *m*-DIPP), 126.8 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.4$  Hz, *m*-Ph), 127.7 (s, *p*-Ph), 128.5 (s, *m*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 131.6 (s, *o*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 132.7 (br s, *o*-Ph), 134.2 (s, *p*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 143.0 (m, AXX'-Spinsystem, *ipso*-Ph), 144.5 (s, *ipso*-Ph von  $\text{Ph}_2\text{CO}$ ), 144.8 (d,  $^2J_{\text{P-C}} = 2.5$  Hz, *o*-DIPP), 148.8 (br s, *ipso*-DIPP), 202.9 (s,  $\text{Ph}_2\text{C=O}$ ). Das Signal für den Carben-Kohlenstoff ist im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum nicht zu sehen (wie bei analogen Carben-Komplexen).<sup>5,33</sup>

#### Synthese von $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)}^2]\text{[Ca}^{2+}]\}_2\cdot(\text{THF})$ :

$(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  (0.15 g, 0.16 mmol) wurde in 3 mL Benzol gelöst und Cyclohexylisocyanat (39.4 mg, 0.31 mmol) wurde zugegeben. Die orange Lösung wurde für 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Vakuum abgezogen. Danach wurde das leicht orange Pulver zweimal mit je 3 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum (20 °C, 1 Torr, 15 Min.) getrocknet. Eine Benzol-Lösung des Rohprodukts

wurde mit Hexan überschichtet. Dies führte zur Ausbildung von gut definierten Kristallen von  $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$  (35 mg, 21 %).

Schmp: 169–170 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{65}\text{H}_{80}\text{CaN}_4\text{O}_{2.5}\text{P}_2$  ( $M = 1059.38$ ): C, 73.69; H, 7.61. Gefunden: C, 74.03; H, 7.53.

NMR-Analysen des kristallinen Produkts ergaben uninterpretierbare Spektren von verschiedenen nicht identifizierten Spezies. ESI-TOF-MS-Untersuchungen der hydrolysierten Kristallen zeigten Signale des Produkts nach der zweifachen Insertion  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)H}$  (exakte Masse:  $[\text{M}+\text{H}^+] = 985.5680$ ; berechnet 985.5678,  $\Delta = 0.0002$ ), das Monoinsertions-Produkt  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH-C(O)-N(Cy)H}$  (exakte Masse  $[\text{M}+\text{H}^+] = 860.4843$ ; berechnet 860.4838,  $\Delta = 0.0005$ ), und den hydrolysierten Liganden  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (exakte Masse =  $[\text{M}+\text{H}^+] 735.3999$ ; berechnet 735.3997,  $\Delta = 0.0002$ ). In einigen Fällen konnte auch das Trimerisierungs-Produkt detektiert werden. Diese Daten lassen darauf schließen, dass  $\{[(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]\}_2 \cdot (\text{THF})$  in Lösung in das Monoinsertions-Produkt und Isocyanat-Monomer zerfällt, welches unter diesen Bedingungen dann trimerisiert. ESI-TOF-MS-Untersuchungen des Rohprodukts der Trimerisierung (siehe unten) zeigen ebenfalls das Produkt nach der zweifachen Insertion  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH-C(O)-N(Cy)-C(O)-N(Cy)H}$  (exakte Masse:  $[\text{M}+\text{H}^+] 985.5721$ ; berechnet 985.5678,  $\Delta = 0.0043$ ).

### Synthese von $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH-Ca-N}(\text{SiMe}_3)_2$ :

**(A)** Zur orangen Lösung von  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca} \cdot (\text{THF})_2$  (43.4 mg, 47.3  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol wurde eine Lösung von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Benzol (73 mg einer 10 Gew.-%ige Lösung, 45.4  $\mu\text{mol}$ ) gegeben. Nach 3 Std. bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsvolumen auf ein Viertel reduziert und die Lösung langsam auf 6 °C abgekühlt. Über Nacht bildeten sich farblose Kristalle (22.4 mg, 53 %).

**(B)**  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (2.0 g, 2.7 mmol) und  $\text{Ca}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2 \cdot (\text{THF})_2$  (1.4 g, 2.8 mmol) wurden in 30 mL Benzol gelöst. Nach 24 Std. bei 60 °C wurde das Lösemittel am Vakuum abgezogen. Der dunkle Rückstand wurde zunächst am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 10 Min.) getrocknet, dann dreimal mit je 20 mL Pentan gewaschen und erneut am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 1 Std.) getrocknet. Das erhaltene leicht gräuliche Pulver ist sauberes Produkt (2.03 g, 80 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  0.36 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.04 (d, 24 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 4.5$  Hz,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.33 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 3.7$  Hz, 1 H,  $\text{CH}$ ), 3.74 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$  Hz, 4H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.74 (t, 8 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$  Hz,  $m$ -Ph), 6.85 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $p$ -Ph), 7.09 (s, 6 H,  $o$ -,  $p$ -Ph-DIPP), 7.26 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 10.0$  Hz, 8 H,  $o$ -Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  6.1 ( $\text{SiMe}_3$ ), 15.9 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 124.1$  Hz,  $\text{CP}_2$ ), 25.6 ( $i\text{Pr}$ ), 29.2 ( $i\text{Pr}$ ), 123.3 (s,  $p$ -DIPP), 124.3 (s,  $m$ -DIPP), 128.0 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.5$  Hz,  $m$ -Ph), 130.5 (s,  $p$ -Ph), 132.4 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.4$  Hz,  $o$ -Ph), 135.0 (m, AXX'-Spinsystem,  $ipso$ -Ph), 143.2 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$  Hz,  $o$ -DIPP), 144.6 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 3.5$  Hz,  $ipso$ -DIPP).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C):  $\delta$  14.28 (s, PCP).

### Trimerisierung von Isocyanaten:

Die Trimerisierungs-Experimente wurden analog zu den vorher bereits beschriebenen durchgeführt.<sup>17</sup>

Die Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat wurde bei 50 °C in Masse durchgeführt (Katalysator:  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$ , 1 oder 5 mol%). Die Umsetzung des Isocyanats wurde mit Hilfe von  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verfolgt. Die beobachtete Abweichung vom Verhalten nach erster Ordnung kann durch die hohe Viskosität der Reaktionsmischung in den späteren Stadien der Reaktion erklärt werden.

Die Trimerisierung von Phenylisocyanat wurde bei Raumtemperatur in  $\text{THF-}d_8$  durchgeführt (Katalysator:  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$ , 1 mol%). Auch hier wurde die Umsetzung des Isocyanats mit Hilfe von  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie verfolgt. Da das Trimer schwerlöslich in THF ist und während der Reaktion präzipitiert, wurde Cyclohexan als interner Standard verwendet. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung mit  $k = 0.011(1) \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  (Graphiken siehe Anhang, Abb. A1 und Abb. A2).

### Intramolekulare Hydroaminierung:

Das Amin wurde über Nacht in Benzol über Calciumhydrid getrocknet.

1-Amin-2,2-diphenyl-4-penten (75.0 mg, 316  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Benzol (0.5 mL) gelöst und der Katalysator  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  (12.0 mg, 12.8  $\mu\text{mol}$ ) hinzugegeben. Der Reaktionsverlauf wurde dann bei Raumtemperatur oder 60 °C im NMR-Spektrum verfolgt.

### 3.10 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Brés, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247.
- <sup>2</sup> Barral, K.; Moorhouse, A. D.; Moses, J. E. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1809-1811.
- <sup>3</sup> Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14676.
- <sup>4</sup> Aktuelle Übersichtsartikel: (a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617-618, 158. (b) Jones, N. D.; Cavell, R. G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485.
- <sup>5</sup> Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726.
- <sup>6</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.
- <sup>7</sup> Eaborn, C.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2467.
- <sup>8</sup> Hou, Z.; Jia, X.; Fujita, A.; Tezuka, H.; Yamazaki, H.; Wakatsuki, Y. *Chem. Eur. J.* **2000**, 2994.
- <sup>9</sup> Ruspic, C.; Nembenna, S.; Hofmeister, A.; Magull, J.; Harder, S.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15000.
- <sup>10</sup> Mayer, S.; Zentel, R. *Progr. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1973.
- <sup>11</sup> Allen, F. A.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Guy Orpen, A.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- <sup>12</sup> Shmueli, U.; Traub, W.; Rosenheck, K. *J. Polym. Sci., Part A-2* **1969**, 7, 515.
- <sup>13</sup> Lin, I. S.; Kresta, J. E.; Frisch, K. C. *Reaction Injection Molding and Fast Polymerization Reactions*; Plenum Publishing: New York, **1982**; Seite 147.
- <sup>14</sup> (a) Wirpsza, Z. *Polyurethanes: Chemistry, Technology and Application*, Ellis Horwood: London, **1993**. (b) Zitinkina, A. K.; Sibanova, N. A.; Tarakanov, O. G. *Russ. Chem. Rev.* **1985**, 54, 1866. (c) Nawata, T.; Kresta, J. E.; Frisch, K. C. *J. Cell. Plast.* **1975**, 267. (d) Nicholas, L.; Gmitter, G. R. *J. Cell. Plast.* **1965**, 85.
- <sup>15</sup> (a) Bukac, Z.; Sebenda, J. *Chem. Prum.* **1985**, 35, 361. (b) Horsky, J.; Kubanek, U.; Marick, J.; Kralicek, J. *Chem. Prum.* **1982**, 32, 599.
- <sup>16</sup> (a) Bur, A. J.; Fetters, L. J. *Chem. Rev.* **1976**, 76, 727. (b) Shashoua, V. E.; Sweeny, W.; Tietz, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 866.
- <sup>17</sup> Duong, H. A.; Cross, M. J.; Louie, J. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4679.
- <sup>18</sup> (a) Studien zum Abbau in Lösung: Iwakura, Y.; Uno, K.; Kobayashi, N. *J. Polym. Sci., Part A-1* **1968**, 6, 1087. (b) Studien zur thermischen Zersetzung: Durairaj, B.; Dimcock, A. W.; Samulski, E. T.; Shaw, M. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, 27, 3211. (c) In Ti-katalysierten Reaktionen: Patten, T. E.; Novak, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5065.
- <sup>19</sup> Fraser, R. R.; Mansour, T. S.; Savard, S. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 3232.
- <sup>20</sup> Hill, S. M.; Hitchcock, P. B. *Chem. Comm.* **2003**, 1758.
- <sup>21</sup> Westerhausen, M.; Schwarz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 614, 127.
- <sup>22</sup> Westerhausen, M.; Hartmann, M.; Makropoulos, N.; Wieneke, B.; Wieneke, M.; Schwarz, W.; Stalke, D. Z. *Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1998**, 53, 117.
- <sup>23</sup> Crimmin, M. R.; Arrowsmith, M.; Barrett, A. G. M.; Casely, I. J.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, early view.
- <sup>24</sup> Datta, S.; Roesky, P. W.; Blechert, S. *Organometallics* **2007**, 26, 4392.
- <sup>25</sup> Crimmin, M. R.; Casely, I. J.; Hill, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2042.
- <sup>26</sup> Raststätter, M.; Zuly, A.; Roesky, P. W. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3606.
- <sup>27</sup> Giesbrecht, G. R.; Gordon, J. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2004**, 2387.
- <sup>28</sup> (a) Grützmacher, H.; Fässler, T. F. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2317. (b) Kaupp, M.; Metz, B.; Stoll, H. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4780; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4607.
- <sup>29</sup> Eaborn, C.; Hawkes, S. A.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *Chem. Comm.* **1997**, 1991.
- <sup>30</sup> Harder, S.; Feil, F.; Weber, A.; *Organometallics* **2001**, 20, 1044.

<sup>31</sup> Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E. *Organometallics* **2004**, 23, 178.

<sup>32</sup> Westerhausen, M.; *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96.

<sup>33</sup> (a) Aparna, K.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, 18, 4141. (b) Kasani, A.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1483.





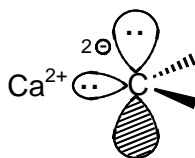
# 4. Kapitel

## Synthese, Struktur und Reaktivität von Borano-substituierten Calcium-Carben-Komplexen

### 4.1 Einführung

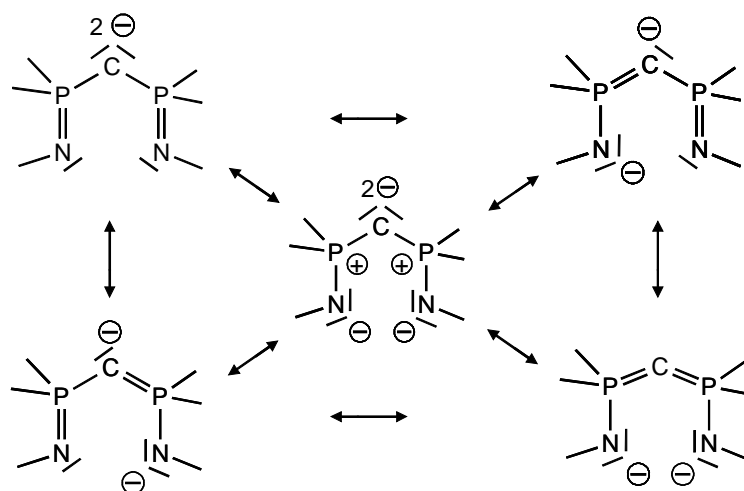
Die ersten Calcium-Carben-Komplexe basieren auf Liganden mit chelatisierenden Phosphoranimino-Seitenarmen ( $R = -PPh_2=N-R$ , siehe Kap. 2 und 3).<sup>1,2</sup> Dieses, schon seit längerem bekannte,<sup>3</sup> Ligandsystem ist für die Bildung von ungewöhnlichen Metal-Carben-Komplexen bekannt.<sup>4</sup> Abhängig von der Größe des Substituenten an der Imino-Funktion, kristallisieren die Calcium-Komplexe als Dimer<sup>1</sup>  $[(Me_3Si-N=PPh_2)_2C=Ca]_2$  oder als Monomer<sup>2</sup>  $(DIPP-N=PPh_2)_2C=Ca \cdot (THF)_2$ .

Da die Ca–C-Bindung generell vorwiegend ionisch ist (für die Ca–C-Bindung in  $Me_2Ca$  wurde ein ionischer Bindungsanteil von 89% berechnet (RHF/6-31+G\*, NPA)),<sup>5</sup> unterscheidet sich die Metall–Kohlenstoff-Bindung in solchen Komplexen wesentlich von der in den eher kovalenten Schrock- und Fischer-Carbenen. Im Extremfall kann es als Methandiid beschrieben werden, welches eine zweifach negative Ladung auf dem Carben-Kohlenstoff trägt:  $R_2C^{2-} Ca^{2+}$  (**1**).



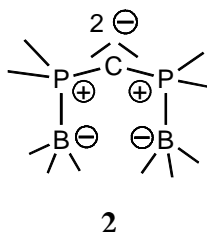
**1**

Rechnungen konnten belegen, dass die dipolare Resonanzstruktur  $(R-N^--P^+H_2)_2C^{2-}$  in Bis-(phosphoranimino)methandiiden die wichtigste Form darstellt (Schema 4.1 Mitte).<sup>1</sup>



**Schema 4.1:** Resonanzstrukturen im Bis(phosphoranimino)methandiid-Anion.

Die Ladungszunahme am Stickstoff (siehe Kap. 2.3) entlang der Reihe  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2 \rightarrow (\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2(\text{H})\text{C}^- \rightarrow (\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}^{2-}$  zeigt jedoch, dass eine geringfügige Delokalisierung der negativen Ladung über die Stickstoffe vorliegt. Um den  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindungscharakter und somit klassische Resonanz über die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung auszuschließen, kann ein neuer Ligand mit Borano-Substituenten  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  verwendet werden. Im zweifach deprotonierten Liganden (**2**) ist keine Resonanz über die  $\text{P}-\text{B}$ -Bindung möglich.

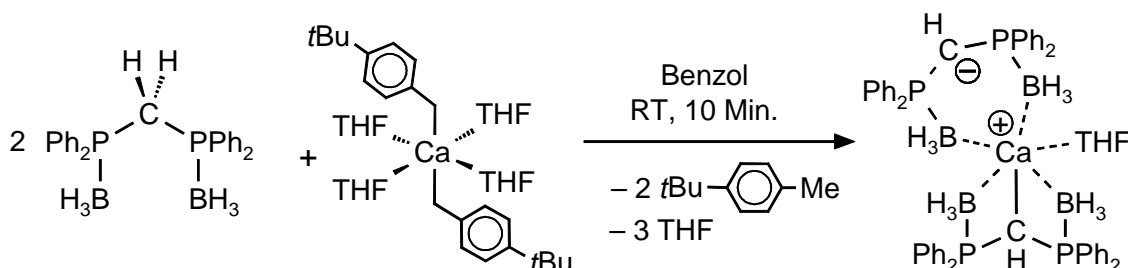


Ziel war es also ein neues Calcium-Carben mit diesem Borano-Liganden zu synthetisieren, zu charakterisieren und die Ladungsverteilung zu untersuchen.

## 4.2 Synthese und Struktur des Borano-substituierten Calcium-Carben-Komplexes

Obwohl der Ligand  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  schon seit einiger Zeit bekannt ist,<sup>6</sup> wurde er praktischerweise nach einer Syntheseroute von Schmidbauer *et al.*<sup>7</sup> aus  $\text{H}_2\text{CPPH}_2$  und  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{SMe}_2$  hergestellt. Es handelt sich hierbei um ein gut definiertes Ligand-System, von dem

auch eine Kristallstruktur bekannt ist.<sup>7</sup> Die Reaktion von  $(p\text{-}t\text{Bu-Benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  mit zwei Äquivalenten des Liganden  $(\text{H}_3\text{B-PPh}_2)_2\text{CH}_2$  führte zu quantitativer Bildung von  $[(\text{H}_3\text{B-PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  (Schema 4.2). Dieser Komplex kristallisiert in 67%iger Ausbeute als  $[(\text{H}_3\text{B-PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$ .

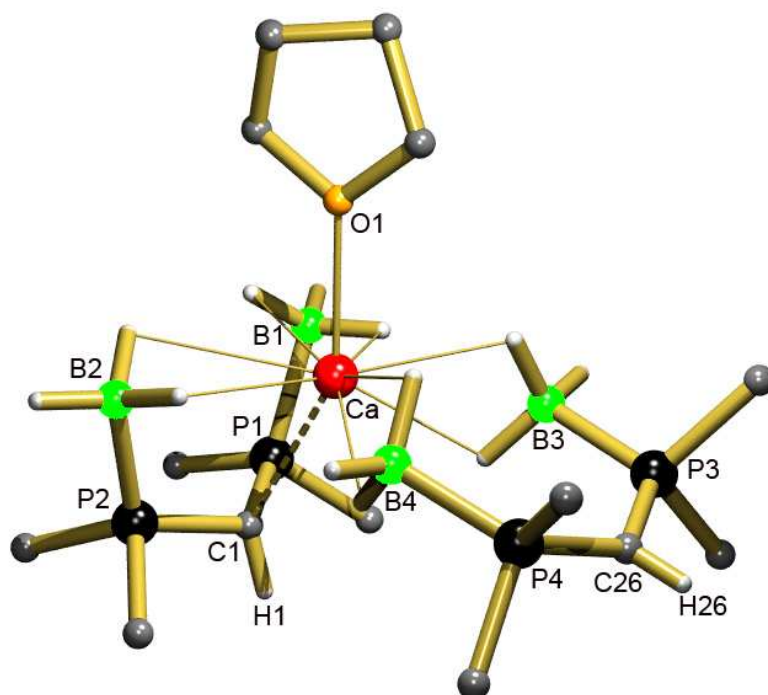


**Schema 4.2:** Synthese von  $[(\text{H}_3\text{B-PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$

Die Kristallstruktur (Abb. 4.1, Tabelle 4.1) zeigt zwei unterschiedliche Ligand $\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Wechselwirkungen. Für den einen Liganden wird ein tridentates Koordinationsverhalten, mit zwei  $\text{BH}_3\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Kontakten und einem etwas längeren  $\text{C}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Abstand von 2.754(3) Å, beobachtet. Der andere Ligand chelatisiert das Metall lediglich über zwei  $\text{BH}_3\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Kontakte, wobei der zentrale Kohlenstoff als freies Carbanion zurückbleibt. Da die Kristallstruktur des Komplexes  $[(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  auch eine ziemlich lange  $\text{C}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Bindung (Mittelwert: 2.765(1) Å)<sup>1</sup> aufweist und die Alkalimetall-Komplexe  $[\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{CH}]M$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ )<sup>8</sup> generell keinen  $\text{C}\cdots\text{M}$ -Bindungskontakt zeigen, scheint dieser Kontakt eher nebensächlich zu sein.

**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $[(\text{H}_3\text{B-PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$ .

Ca-C1	2.754(3)	C1-P1	1.762(3)	P1-C1-P2	125.4(2)
Ca-O1	2.361(2)	C1-P2	1.758(3)	P3-C26-P4	130.3(2)
Ca $\cdots$ H	2.45(3)	P1-B1	1.932(3)	C1-P1-B1	113.3(2)
Ca $\cdots$ B1	2.815(4)	P2-B2	1.919(3)	C1-P2-B2	113.5(2)
Ca $\cdots$ B2	2.908(4)	C26-P3	1.707(3)	C26-P3-B3	120.3(2)
Ca $\cdots$ B3	2.816(4)	C26-P4	1.713(3)	C26-P4-B4	120.7(2)
Ca $\cdots$ B4	2.840(4)	P3-B3	1.927(3)	B1 $\cdots$ Ca $\cdots$ B2	92.7(1)
		P4-B4	1.924(3)	B3 $\cdots$ Ca $\cdots$ B4	78.1(1)

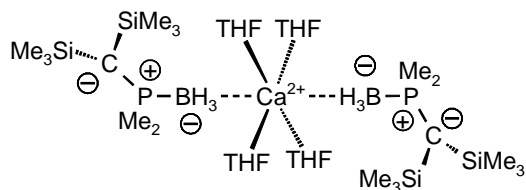


**Abb. 4.1:** Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$ . Zur besseren Übersicht wurden nur  $\text{C}_{\text{ipso}}$  der Phenyl-Substituenten und ausgewählte Wasserstoffatome gezeigt.

Die an die zentralen Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert. Das an  $\text{Ca}^{2+}$  gebundene Kohlenstoffatom (C1) ist mehr pyramidalisiert als das nicht gebundene C-Atom (C26). C26 ist im Wesentlichen  $sp^2$ -hybridisiert, die Summe der Bindungswinkel an C1 und C26 betragen  $342(1)^\circ$  bzw.  $358(1)^\circ$ . Die Unterschiede in der Hybridisierung stimmen auch mit den unterschiedlichen P–C-Bindungslängen überein. Der P–C-Abstand im  $sp^2$ -hybridisierten C26, welches das Kohlenstoff mit dem höchsten Anteil an  $s$ -Charakter ist, beträgt im Durchschnitt  $1.710(3) \text{ \AA}$ . Die P–C-Bindungen zum eher pyramidalem C1, das schätzungsweise eine Hybridisierung zwischen  $sp^2$  und  $sp^3$  besitzt, sind beträchtlich länger ( $1.760(3) \text{ \AA}$ ). Auch die P–C–P-Bindungswinkel stimmen mit dem unterschiedlichen Grad der Hybridisierung überein: der P–C–P-Winkel am C26 ( $130.3(2)^\circ$ ) ist signifikant größer als der am C1 ( $125.4(2)^\circ$ ).

Alle  $\text{BH}_3$ -Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert. Die  $\text{BH}_3$ -Substituenten koordinieren als gabelförmige Liganden mit  $\text{H}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Abständen von  $2.28(3)$  bis  $2.81(3) \text{ \AA}$  am  $\text{Ca}^{2+}$ . Obwohl die Abstandswerte in einem weiten Bereich liegen, stimmt der Mittelwert ( $2.45(3) \text{ \AA}$ ) gut mit den  $\text{H}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Abständen von

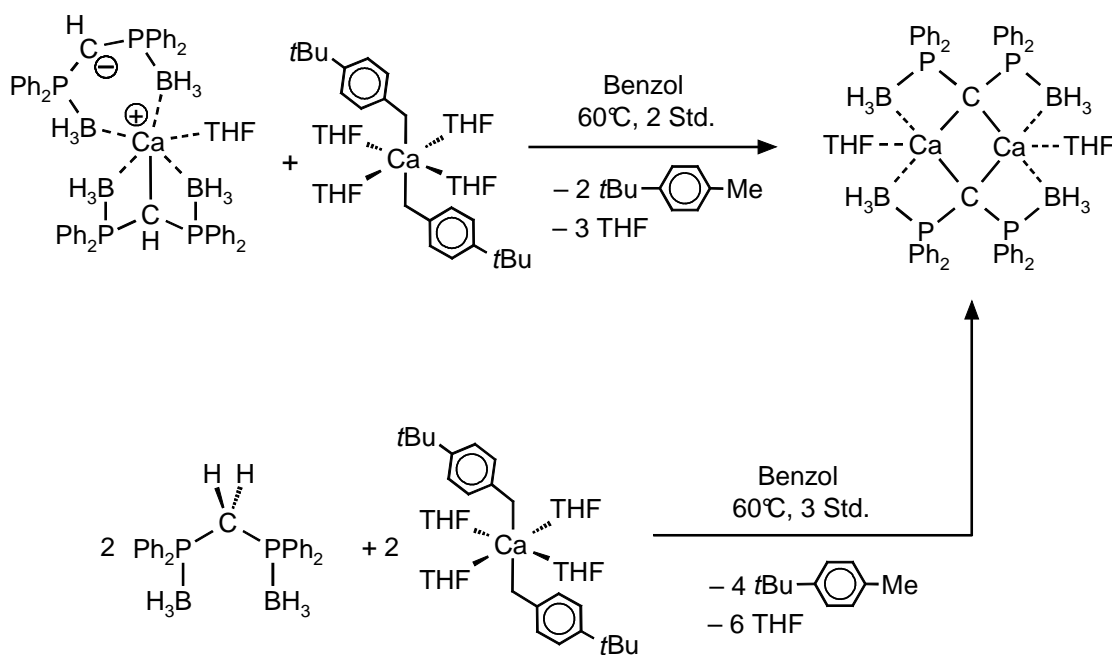
2.42(3) Å in  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CP}(\text{Me})_2\text{BH}_3\}_2]\text{Ca}(\text{THF})_4$  überein (Abb. 4.2).<sup>9</sup> In diesem Calcium-Komplex stellen die  $\text{BH}_3\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Wechselwirkungen, die einzigen Kontakte zwischen dem Carbanion und dem Metall dar.



**Abb. 4.2:** Struktur von  $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CP}(\text{Me})_2\text{BH}_3\}_2]\text{Ca}(\text{THF})_4$ .

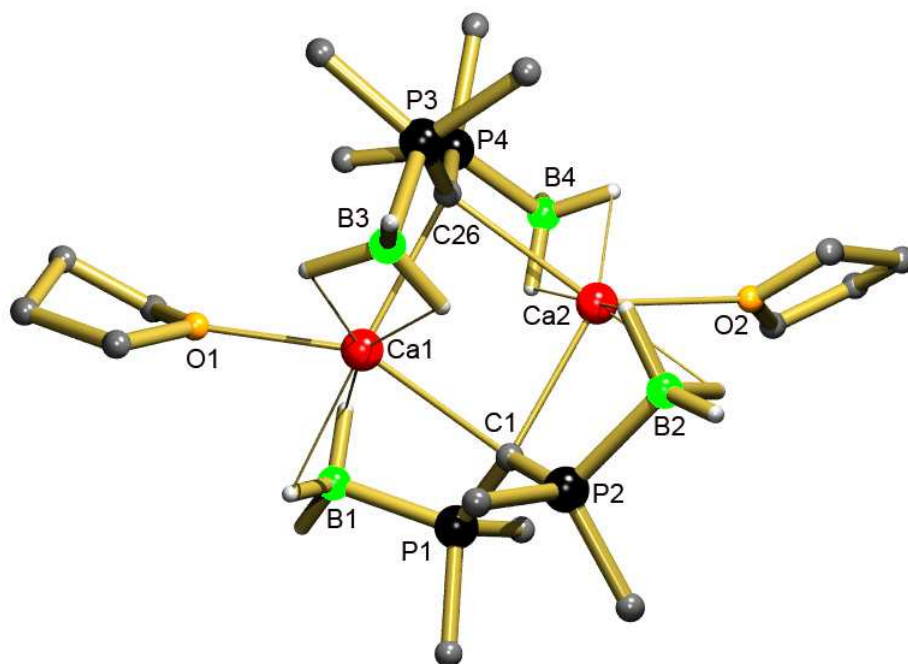
Außerdem ist die durchschnittliche  $\text{H}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Bindungslänge von 2.45(3) Å in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  gut mit dem mittleren  $\text{H}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Abstand von 2.46(3) Å in  $(\text{BH}_4)_2\text{Ca}(\text{DME})_2$  vergleichbar.<sup>10</sup> Sie ist allerdings bemerkenswert länger als der  $\text{BH}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Abstand (2.25(2) Å) in einem kürzlich veröffentlichten Komplex mit  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BH}_2^-\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Bindung ( $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BH} = 9\text{-BBN}$ ).<sup>11</sup> Kürzere  $\text{BH}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -Bindungen von 2.31(4) Å wurden auch in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CpCa}^+\cdot(\text{THF})_3][\text{HBEt}_3]$  beobachtet.<sup>12</sup>

Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (erhöhte Temperatur, längere Reaktionszeit) und Zugabe eines weiteren Äquivalents  $(p\text{-}t\text{Bu-Benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  konnte  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  ein weiteres Mal deprotoniert werden (Schema 4.3).



**Schema 4.3:** Synthesewege zum  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ .

Das Produkt kristallisiert in Form eines dimeren Komplexes ( $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ ) aus Benzol (Abb. 4.3, Tabelle 4.2). Außerdem ist es möglich das Borano-Calcium-Carben auch direkt durch Umsetzung des Liganden mit  $(p\text{-}t\text{Bu-Benzy})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  im Verhältnis von 1:1 herzustellen (Schema 4.3).



**Abb. 4.3:** Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ . Zur besseren Übersicht wurden nur  $C_{ipso}$  der Phenyl-Substituenten und ausgewählte Wasserstoffatome gezeigt.

Die Struktur dieses Calcium-Komplexes ist ähnlich der von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ .<sup>1</sup> Da eine  $\text{BH}_3$ -Gruppe im Vergleich zum  $\text{NSiMe}_3$ -Substituenten einen sehr viel geringeren sterischen Anspruch besitzt, koordiniert an jedem  $\text{Ca}^{2+}$  in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  ein zusätzlicher THF-Ligand. Die  $\text{Ca}-\text{C}$ -Bindungen sind im Vergleich zu  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  wesentlich kürzer und variieren von 2.541(3) bis 2.650(3) Å. Dieser relativ große Bereich stammt von einer leicht unsymmetrischen Verbrückung der Liganden. Die eher kurze  $\text{Ca1}-\text{C26}$ -Bindung mit 2.561(3) Å liegt fast koplanar zur  $\text{P3}-\text{C26}-\text{P4}$ -Ebene ( $24.2(1)^\circ$ ) und liegt nahezu auf einer Linie mit dem  $sp^2$ -Orbital von C26. Der mit 2.650(3) Å längere  $\text{Ca2}-\text{C26}$ -Abstand ist auf Wechselwirkungen mit dem räumlich weiter ausgedehnten  $p$ -Orbital zurückzuführen. Alle  $\text{BH}_3$ -Wasserstoffatome konnten gefunden und isotrop verfeinert werden. Auch in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  ist eine bidentate Koordination der  $\text{BH}_3$ -Substituenten am  $\text{Ca}^{2+}$  zu beobachten. Obwohl die  $\text{H}\cdots\text{Ca}^{2+}$ -

Abstände in einem kleineren Bereich (2.35(4)-2.51(4) Å) als bei  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  liegen, stimmt der Mittelwert (2.45(4) Å) sehr gut mit dem von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  (2.45(3) Å) überein.

**Tabelle 4.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ .

Ca1–C1	2.595(3)	Ca2–C1	2.541(3)	P1–C1–P2	128.9(2)
Ca1–C26	2.561(3)	Ca2–C26	2.650(4)	P3–C26–P4	132.6(2)
Ca1–O1	2.379(2)	Ca2–O2	2.398(3)	Ca1–C1–Ca2	85.2(1)
Ca1...H	2.45(5)	Ca2...H	2.44(4)	Ca1–C26–Ca2	83.6(1)
Ca1...B1	2.785(4)	Ca2...B2	2.773(4)	B1...Ca1...B3	166.5(1)
Ca1...B3	2.725(4)	Ca2...B4	2.768(4)	B2...Ca2...B4	176.0(1)

### 4.3 Ladungsverteilung im zweifach deprotonierten Ligandsystem

Tabelle 4.3 zeigt einen Vergleich der P–C- und P–B-Bindungslängen in  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  und  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ . Fortschreitende Deprotonierung des Liganden resultiert in einer schrittweisen Verkürzung der P–C-Bindungslänge.

**Tabelle 4.3:** Genereller Verlauf der P–C- und P–B- bzw. P–N-Bindungslängen (Å) bei fortschreitender Deprotonierung des jeweiligen Liganden ( $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  bzw.  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ) und Vergleich mit den berechneten Werten der vereinfachten Modell-Systeme ( $(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$  bzw.  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$ ).

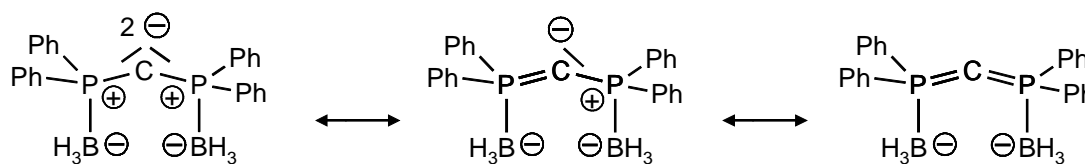
Komplex		P–C	P–B
$(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$	Exp.	1.833(2)	1.917(2)
$(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$	Ber.	1.847	1.930
$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$	Exp.	1.760(3) <sup>a</sup>	1.925(4) <sup>a</sup>
		1.710(3) <sup>b</sup>	1.926(4) <sup>b</sup>
$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$	Ber.	1.777	1.937
$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$	Exp.	1.724(3)	1.947(4)
$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	Ber.	1.740	1.960
Komplex		P–C	P–N
$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$	Exp.	1.825(1)	1.536(2)
$(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$	Ber.	1.822	1.567
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$	Exp.	1.739(1)	1.592(1)
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$	Ber.	1.725	1.608
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	Exp.	1.706(5)	1.605(2)
$[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	Ber.	1.705	1.631

a) Wert für Ligand mit Ca–C-Kontakt.

b) Wert für Ligand ohne Ca–C-Kontakt.

Eine Anomalie zeigt sich in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$ : die P–C-Bindung in dem Ligand mit dem nicht-koordinierenden Kohlenstoff ist kürzer als die in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ . Dies ist auf die  $sp^2$ -Hybridisierung an diesem C-Atom zurückzuführen. Der generelle Trend stimmt mit dem in der korrespondierenden Phosphoranimino-Serie überein:  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  (Tabelle 4.3).<sup>1</sup> Die P–B-Bindung zeigt eine stufenweise Verlängerung bei schrittweiser Deprotonierung des Liganden  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ . Jedoch ist der Anstieg der P–B-Bindungslänge entlang der Reihe  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF}) \rightarrow [(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  weniger ausgeprägt als die Verlängerung der P–N-Bindung in der Reihe  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2 \rightarrow [(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \rightarrow [(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ .

Obwohl die ziemlich kurze P–C-Bindung von 1.724(3) Å in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  durch Resonanz erklärt werden könnte (Schema 4.4), wird vermutet, dass  $(\text{H}_3\text{B}^--\text{P}^+\text{Ph}_2)_2\text{C}^{2-}$  die wichtigste Resonanz-Struktur darstellt. Dieser ungewöhnliche dianionische Ligand ist isolobal zum Carbodiphosphan  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{C}$  bei dem zwei Phenyl-Gruppen durch  $\text{BH}_3$ -Substituenten ausgetauscht wurden. Das Carbodiphosphan kann durch drei Resonanzformen beschrieben werden:  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3 \leftrightarrow \text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-=\text{PPh}_3 \leftrightarrow \text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^{2-}-\text{P}^+\text{Ph}_3$ , wovon die letzte Resonanz-Struktur die bedeutendste ist.<sup>13</sup> Das wiederum unterstreicht die Wichtigkeit der Resonanzstruktur  $(\text{H}_3\text{B}^--\text{P}^+\text{Ph}_2)_2\text{C}^{2-}$  in Schema 4.4.



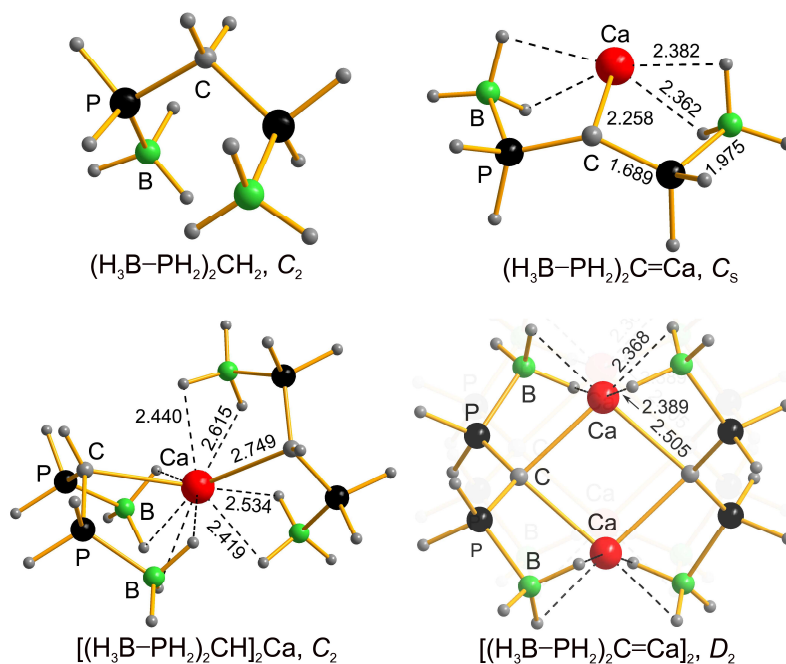
**Schema 4.4:** Resonanzstrukturen im dianionischen Liganden.

#### 4.4 DFT- und NPA-Studien zur Ladungsverteilung im Ligandsystem

Die Ligand-Geometrie und die Ladungsverteilung wurden außerdem durch DFT-Berechnungen, die von Prof. Dr. G. Jansen durchgeführt wurden, untersucht. Einfache Modell-Systeme, bei denen alle Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt wurden, ergaben zufriedenstellende Ergebnisse bei der Analyse der Phosphoranimino-Komplexe



(Tabelle 4.3;  $(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{H}-\text{N}=\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ ). Deshalb wurden auch die Boranophosphoran-Komplexe durch Optimierung der vereinfachten Modellverbindungen  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ ,  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  und  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  mit einem qualitativ hochwertigen Basissatz (Triple- $\xi$  Valenz mit einem erweiterten Satz an Polarisationsfunktionen; Abb. 4.4) analysiert.



**Abb. 4.4:** Optimierte DFT-Strukturen (B3LYP/TZVPP) für  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ ,  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  und  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ . Bindungslängen zum Ca in Å. Für P-C- und P-B-Bindungslängen siehe Tabelle 4.3, für NPA-Ladungen siehe Tabelle 4.4.

Alle Komplexe wurden mit Symmetriebeschränkungen und ohne die zusätzlichen THF-Liganden optimiert. Deshalb stimmen die Calcium-Koordinationssphären nicht vollständig mit denen in den korrespondierenden Kristallstrukturen überein. Die Bindungen zum Calcium sind generell kürzer als in den Kristallstrukturen. Da in den berechneten Strukturen keine THF-Liganden vorhanden sind, ist dies keine Überraschung. Aufgrund der geringeren Koordinationszahl des Calciums sollten die Bindungsabstände kürzer sein. Der Ca-C-Abstand in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})$  stimmt ziemlich gut mit dem berechneten Wert in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PH}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  überein, wobei in der Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})$  ein Ligand keinen Metall-Kohlenstoff-Kontakt aufweist.

Die P–C- und P–B-Bindungslängen in den vereinfachten Modell-Systemen folgen demselben Trend wie er in den dazugehörigen Kristallstrukturen beobachtet wurde (Tabelle 4.3).

**Tabelle 4.4:** NPA-Gruppen-Ladungen (Ladung des Schweratoms + die der gebundenen Wasserstoffatome) für die Modell-Systeme (B3LYP/TZVPP).

Komplex	CH <sub>x</sub>	PH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	Ca
(H <sub>3</sub> B–PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-0.465	+0.865	-0.633	-
[(H <sub>3</sub> B–PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Ca	-1.103	+0.841	-0.727	+1.750
(H <sub>3</sub> B–PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=Ca	-1.665	+0.800	-0.809	+1.684
[(H <sub>3</sub> B–PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=Ca] <sub>2</sub>	-1.775	+0.789	-0.773	+1.744
Komplex	CH <sub>x</sub>	PH <sub>2</sub>	NH	Ca
(H–N=PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	-0.533	+1.179	-0.912	-
[(H–N=PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> Ca	-1.126	+1.177	-1.070	+1.822
(H–N=PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=Ca	-1.629	+1.098	-1.163	+1.760
[(H–N=PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C=Ca] <sub>2</sub>	-1.847	+1.128	-1.116	+1.821

Die NPA-Ladungen in diesen Modellsystemen folgen demselben Trend wie vorher schon die Phosphoranimino-Modell-Systeme (Tabelle 4.4):

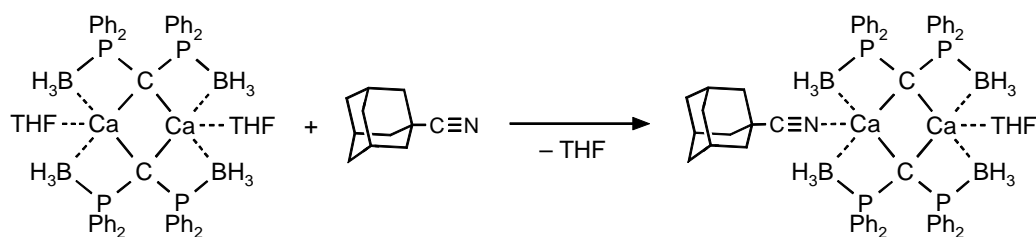
1. Die Ladungen am Ca sind nah an 2+, deuten also auf hoch ionische Ca–C- und Ca···H Kontakte (>80 % Ionizität) hin.
2. Die negative Ladung am zentralen Kohlenstoffatom steigt bei schrittweiser Deprotonierung von (H<sub>3</sub>B–PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> stark an. Eine Dimerisierung führt durch Polarisierung erneut zu einer höheren negativen Ladung am zentralen Carben-Kohlenstoff.
3. Die PH<sub>2</sub>-und BH<sub>3</sub>-Gruppenladungen werden durch die schrittweise Deprotonierung stark beeinflusst. Der leichte Anstieg der negativen Ladung an der BH<sub>3</sub>-Gruppe muss hauptsächlich den induktiven Effekten und weniger der mesomeren Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte zugeschrieben werden. Da der Anstieg der negativen Ladung der NH-Gruppen der Phosphoranimino-Serie (H–N=PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> → [(H–N=PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca]<sub>2</sub> stärker ausgeprägt ist als bei den BH<sub>3</sub>-Gruppe, spielen in Phosphoranimino-Komplexen mesomere Effekte eine geringe zusätzliche Rolle für die Ladungsverteilung. Dies stimmt mit der ausgeprägteren Streckung der P–N-Bindung im Vergleich zur Streckung der P–B-Bindung entlang der Reihe (H<sub>3</sub>B–PH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> → [(H<sub>3</sub>B–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca]<sub>2</sub> überein (Tabelle 4.3). Diese Streckung wird durch C<sup>2–</sup>···NR<sup>–</sup>- bzw. C<sup>2–</sup>···BH<sub>3</sub><sup>–</sup>-Abstoßung verursacht.

Die hohe negative Ladung von  $-1.775$  des zentralen Carben-Kohlenstoffs in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  unterstreicht die Wichtigkeit der dipolaren Resonanz-Form  $(\text{H}_3\text{B}^--\text{P}^+\text{Ph}_2)_2\text{C}^{2-}$ . Interessanterweise sind die  $\text{H}_2\text{P}-\text{BH}_3$ -Arme deutlich weniger polarisiert als die  $\text{H}_2\text{P}-\text{NH}$ -Substituenten. Dies liegt wahrscheinlich an der höheren Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich zum Bor.

Um die Hypothesen aus den Berechnungen für die vereinfachten Modell-Systeme zu bestärken, wurden auch die vollständigen Molekülstrukturen von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  und  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  mit einem anderen Funktionssatz und einem kleineren Basissatz (BP86/TZVP) berechnet (die Methode BP86 und der TZVP-Basissatz wurden gewählt um die Ergebnisse direkt mit den Berechnungen für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  vergleichen zu können).<sup>14</sup> Diese DFT-optimierten Strukturen stimmen gut mit den Kristallstrukturen überein und zeigen im Wesentlichen dieselben Besonderheiten. Die berechnete Struktur von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$  zeigt ebenfalls zwei verschiedene Ligand... $\text{Ca}^{2+}$ -Wechselwirkungen: ein Ligand zeigt einen  $\text{Ca}-\text{C}$ -Kontakt, das Kohlenstoffatom des anderen Liganden koordiniert nicht. Die errechneten NPA-Ladungen für den koordinierenden und den nicht koordinierenden Liganden von  $-1.348$  bzw.  $-1.276$  unterscheiden sich nur geringfügig. Dies lässt vermuten, dass der Kontakt zum  $\text{Ca}^{2+}$  die Ladung am Kohlenstoffatom kaum beeinflusst und dieses nur wenig polarisiert. Die sehr viel höhere negative Ladung ( $-1.718$ ) am Carben-Kohlenstoff in  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  stimmt gut mit dem Wert ( $-1.775$ ) für das vereinfachte Modell-System  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  überein.

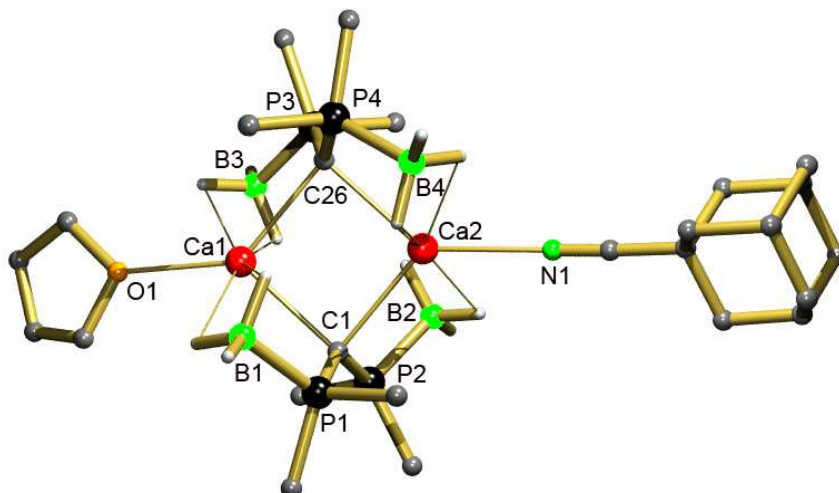
#### 4.5 Reaktivität des Borano-substituierten Calcium-Carben-Komplexes gegenüber ungesättigten Substraten

Es wurden Reaktivitätsstudien mit  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  gegenüber ungesättigten Substraten durchgeführt. Wie  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  und  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$  reagierte auch dieser Komplex nicht mit Benzophenon. Es wurde lediglich eine Reaktion mit dem wesentlich aktiveren Cyclohexylisocyanat nachgewiesen. Ein Produkt konnte allerdings weder isoliert noch charakterisiert werden. Obwohl  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  nicht mit Adamantylcyanid reagierte, so konnte doch ein Addukt in guter kristalliner Ausbeute erhalten werden (Schema 4.5).



**Schema 4.5:** Bildung des Addukts  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{adamantyl})$ .

Die Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{adamantyl})$ , in der ein THF-Molekül durch einen koordinierenden Adamantylcyanid-Liganden ausgetauscht wurde (Abb. 4.5), stimmt annähernd mit der von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca} \cdot (\text{THF})]_2$  überein.



**Abb. 4.5:** Kristallstruktur von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{adamantyl})$ . Zur besseren Übersicht wurden nur  $C_{ipso}$  der Phenyl-Substituenten und ausgewählte Wasserstoffatome gezeigt.

Wie aus einem Vergleich von Tabelle 4.2 mit Tabelle 4.5 ersichtlich ist, werden die Koordinations-Geometrie und die Bindungslängen innerhalb des Liganden durch den Austausch des THFs kaum beeinflusst.

Da auch  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca} \cdot (\text{THF})]_2$  nicht mit ungesättigten polaren Bindungen wie  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}\equiv\text{N}$  reagiert, ist die niedrige Reaktivität von  $(\text{RN}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  nicht auf intramolekulare  $\text{N}-\text{Ca}$ -Koordination (die  $\text{Ca}\cdots\text{BH}_3$ -Koordination sollte deutlich schwächer sein) zurückzuführen.

**Tabelle 4.5:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{adamantyl})$ .

Ca1–C1	2.535(4)	Ca2–C1	2.561(4)	P1–C1–P2	132.8(3)
Ca1–C26	2.521(4)	Ca2–C26	2.538(4)	P3–C26–P4	130.8(3)
Ca1–O1	2.402(3)	Ca2–N1	2.496(4)	Ca1–C1–Ca2	87.0(1)
Ca1...H	2.44(4)	Ca2...H	2.44(4)	Ca1–C26–Ca2	87.8(1)
Ca1...B1	2.824(6)	Ca2...B2	2.791(6)	B1...Ca1...B3	173.0(2)
Ca1...B3	2.822(7)	Ca2...B4	2.834(6)	B2...Ca2...B4	174.6(2)

In Anbetracht der hohen negativen Ladung, die der zentrale Carben-Kohlenstoff in diesem Komplex trägt, ist diese geringe Reaktivität sehr überraschend. Sie kann folgendermaßen begründet werden:

1. Elektrostatische Stabilisierung des negativ geladenen Kohlenstoffs durch die benachbarten Phosphonium-Substituenten.
2. Die schlechte Zugänglichkeit des nukleophilen Carben-Kohlenstoffs aufgrund der benachbarten  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Substituenten.

## 4.6 Zusammenfassung

Die schrittweise Deprotonierung des Liganden  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  mit einer Organocalcium-Base führt über  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  letztendlich zu  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$ . Diese Boranophosphorano-substituierten Calcium-Verbindungen kristallisieren ähnlich wie die vorher erwähnten Phosphoranimino-Analoga  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$ . Da die Phosphoranimino-Substituenten sterisch anspruchsvoller sind als die Boranophosphorano-Reste, kristallisieren die zuletzt genannten als THF-Addukte  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca} \cdot (\text{THF})$  und  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}] \cdot (\text{THF})_2$ . Die Boranophosphorano-Komplexe zeigen dieselben Tendenzen, die auch bei den Phosphoranimino-Komplexen beobachtet wurden. Bei fortschreitender Deprotonierung verkürzen sich die P–C-Bindungen. Die P–B-Bindungen hingegen zeigen eine geringere Streckung der Bindungslänge als sie für die P–N-Bindung zu erkennen war.

Auch die Tendenzen in der Ladungsverteilung sind ähnlich. Berechnungen haben gezeigt, dass die negative Ladung am zentralen Kohlenstoff mit fortschreitender Deprotonierung

drastisch zunimmt. Nur ein sehr geringer Teil der Elektronendichte wird auf die Phosphorano-Borano- oder Imino-Gruppen übertragen. Diese Ergebnisse unterstreichen, dass sowohl  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  als auch  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}$  als Komplexe angesehen werden sollten, bei denen die negative Ladung hauptsächlich am zentralen Kohlenstoffatom lokalisiert ist. In beiden Komplex-Typen spielt die mesomere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte nur eine untergeordnete Rolle. Trotz der hohen negativen Ladung des Carben-Kohlenstoffs ist die Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten wie Ketonen und Cyaniden gering.

## 4.7 Experimenteller Teil

Der Ligand  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>7</sup> und der Komplex  $(p\text{-}t\text{Bu-benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$ <sup>15</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt.

### Synthese von $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})$ :

$(p\text{-}t\text{Bu-benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  (39.5 mg, 57.6  $\mu\text{mol}$ ) und  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (46.0 mg, 111.6  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Nach 10 Min. wurde das Volumen der Reaktionsmischung auf die Hälfte reduziert. Nach Refluxieren und anschließendem Abkühlen wurden farblose Nadeln erhalten. Die Nadeln (35.0 mg, 67 %) wurden unter Hochvakuum getrocknet (50 °C, 1 Torr, 5 Min.). Kristalle zur Strukturanalyse wurden bei Raumtemperatur aus einer Toluol/Hexan-Mischung gewonnen.

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{B}_4\text{CaOP}_4$ , ( $M = 934.31$ ): C, 69.42; H, 6.69. Gefunden: C, 69.08; H, 6.43%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  0.95–2.10 (br, 12 H,  $\text{BH}_3$ ), 1.07 (t,  $^3J_{\text{P-H}} = 10.7$  Hz, 2 H, CH), 1.44 (m, 4 H, THF), 3.56 (m, 4 H, THF), 7.00–7.14 (m, 24 H, *m*-, *p*-Ph), 7.91 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 9.0$  Hz, 16 H, *o*-Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  6.4 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 81.1$  Hz, CH), 25.8 (THF), 68.0 (THF), 127.9 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.0$  Hz, *m*-Ph), 128.8 (s, *p*-Ph), 132.1 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 5.0$  Hz, *o*-Ph), 141.5 (m, AXX'-Spinsystem, *ipso*-Ph);  $^{31}\text{P}$  NMR (202.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  11.05 (br, PCP);  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  –32.0 (br,  $\text{BH}_3$ ).

**Synthese von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$ :**

$(p\text{-}t\text{Bu-benzyl})_2\text{Ca}\cdot(\text{THF})_4$  (0.554 g, 0.89 mmol) und  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (0.348 g, 0.84 mmol) wurden in 10 mL Benzol gelöst. Die orange Lösung wurde für 3 Std. bei 60 °C gerührt. Nach Abziehen der gesamten Lösungsmittel wurde ein gelber Rückstand erhalten. Die Zugabe von 5 mL Pentan und rühren führte zum Ausfallen eines farblosen Feststoffs, der dreimal mit je 6 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 20 Min.) getrocknet wurde. Das Produkt ist ein farbloses Pulver (0.43 g, 95 %). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch langsames Abkühlen einer Benzol/Hexan-Lösung auf 7 °C erhalten werden.

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{Ca}_2\text{O}_2\text{P}_4$ , ( $M = 1044.49$ ): C, 66.70; H, 6.56. Gefunden: C, 66.19; H, 6.51%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  0.95–2.10 (br, 6 H,  $\text{BH}_3$ ), 1.47 (m, 4 H, THF), 3.56 (m, 4H, THF), 6.90–7.05 (br, 12H, *m*-, *p*-Ph), 7.65–7.85 (br, 8 H, *o*-Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  25.8 (THF), 67.9 (THF), 127.4 (br, *m*-Ph), 127.7 (s, *p*-Ph), 133.0 (br, *o*-Ph); Die Signale für den Carben- und die *ipso*-Ph-Kohlenstoffatome sind im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum nicht zu sehen.  $^{31}\text{P}$  NMR (202.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  1.65 (br, PCP);  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  –28.3 (br,  $\text{BH}_3$ ).

**Synthese von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot(\text{THF})\cdot(\text{N}\equiv\text{C-adamantyl})$ :**

Adamantylcyanid (7.0 mg, 43.4  $\mu\text{mol}$ ) wurde zu einer Suspension von  $[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$  (23.0 mg, 22.0  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol gegeben. Durch Aufheizen der Suspension bis zum Refluxieren konnte der Feststoff fast vollständig gelöst werden. Der unlösliche Rückstand wurde abgetrennt und die Mutterlauge auf 7 °C abgekühlt, wobei sich farblose Kristalle (22.0 mg, 88 %) bildeten.

Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{65}\text{H}_{75}\text{B}_4\text{Ca}_2\text{NOP}_4$ , ( $M = 1133.63$ ): C, 68.87; H, 6.67. Gefunden: C, 68.48; H, 6.81%.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  1.05–2.20 (br, 6 H,  $\text{BH}_3$ ), 1.27 (br, adamantyl, 6 H), 1.42 (m, 4 H, THF), 1.50 (br, adamantyl, 3 H), 1.66 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 2.5$  Hz, adamantyl, 6 H), 3.58 (m, 4 H, THF), 6.93–7.03 (br, 24 H, *m*-, *p*-Ph), 7.60–7.80 (br, 16 H, *o*-Ph);  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  25.8 (THF), 27.3 (s, adamantyl-CH), 30.3 (s, adamantyl-C), 35.7 (s, adamantyl- $\text{CH}_2$ ), 39.9 (s, adamantyl- $\text{CH}_2$ ), 67.7 (THF), 124.9 (s, CN), 127.4 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.5$  Hz, *m*-Ph), 128.2 (br, *p*-Ph), 133.0 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 4.3$  Hz, *o*-Ph). 142.0–142.8 (m, AXX'-Spinsystem, *ipso*-Ph); Das Signal für den Carben-Kohlenstoff ist im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum nicht zu erkennen.  $^{31}\text{P}$  NMR (202.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  1.99 (br, PCP);  $^{11}\text{B}$  NMR (160 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$ ):  $\delta$  –28.0 (br,  $\text{BH}_3$ ).

## 4.8 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676.
- <sup>2</sup> Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 2144.
- <sup>3</sup> (a) Erste Synthese: Aguiar, A. M.; Aguiar, H. J.; Archibald, T. G. *Tetrahedron. Lett.* **1966**, *27*, 3187; (b) Erste Verwendung in der Metallorganischen Chemie: Appel, R.; Waid, K. *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36B*, 127; (c) Imhoff, P.; Elsevier, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C61.
- <sup>4</sup> Aktuelle Übersichtsartikel: (a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 158; (b) Jones, N. D.; Cavell, R. G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485.
- <sup>5</sup> Lambert, C.; Schleyer, P. von R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129.
- <sup>6</sup> Nainan, K. C.; Ryschkewitsch, G. E. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2671.
- <sup>7</sup> Schmidbaur, H.; Stützer, A.; Bissinger, P.; Schier, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1519.
- <sup>8</sup> (a) Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 877; (b) Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Organometallics* **2001**, *20*, 1451; (c) Ahmed, S. A.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **2006**, *25*, 394.
- <sup>9</sup> Izod, K.; Wills, C.; Clegg W.; Harrington, R. W. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4320.
- <sup>10</sup> Hartman, M. R.; Rush, J. J.; Udovic, T. J.; Bowman Jr., R. C.; Hwang, S. J. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1298.
- <sup>11</sup> (a) Spielmann, J.; Harder, S. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 8928; (b) Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Procopiou, P. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 4076.
- <sup>12</sup> Harvey, M. J.; Hanusa, T. P.; Pink, M. *Chem. Commun.* **2000**, 489.
- <sup>13</sup> (a) Tonner, R.; Öxler, F.; Neumüller, B.; Petz, W.; Frenking, G. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 8038; (c) Schmidbaur, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2984; (c) Frenking, G.; Neumüller, B.; Petz, W.; Tonner, R.; Öxler, F. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 2986.
- <sup>14</sup> In der Referenz 1 wurde die Methode in der Fußnote a von Tabelle 1 und in der Beschriftung von Abb. 4. fälschlicherweise mit B3LYP angegeben, sie sollte aber als BP86/TZVP bezeichnet werden.
- <sup>15</sup> Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 178



# 5. Kapitel

## Synthese, Struktur und Reaktivität von Barium-Carben-Komplexen

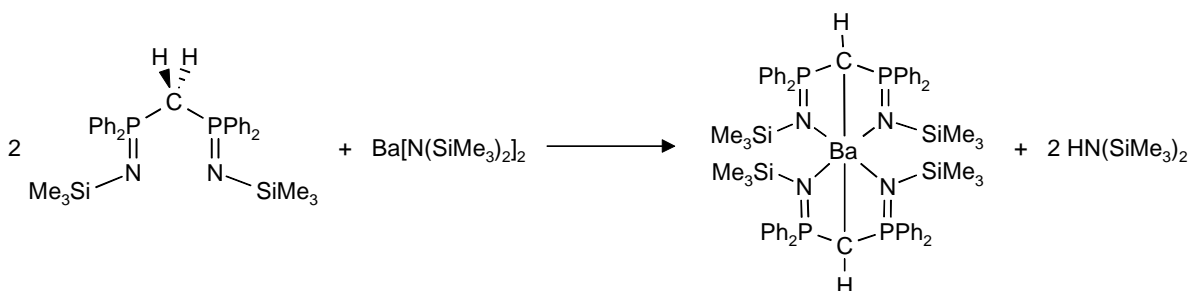
### 5.1 Einführung

Die metallorganische Chemie der schwereren Elemente in der Hauptgruppe II (Ca, Sr und Ba) wurde bisher eher vernachlässigt. Hundert Jahre nach der Entdeckung der Grignard-Reagenzien nehmen die Forschungsaktivitäten zur Chemie der schwereren Triade (Ca, Sr, Ba) allerdings zu.<sup>1</sup>

Obwohl ein steigendes Interesse von Forschern an metallorganischen Verbindungen des Calciums verzeichnet werden kann, ist die metallorganische Chemie des Bariums weniger gut erforscht. Dies kann auf den beachtlichen Ionenradius ( $1.49 \text{ \AA}$  für  $\text{CN} = 6$ )<sup>2</sup> zurückgeführt werden. Dadurch sind metallorganische Verbindungen des Bariums hoch reaktiv und besitzen nur eine geringe Löslichkeit. Neben den Alkoxiden,<sup>3</sup> Cyclopentadieniden,<sup>4</sup> Amiden<sup>5</sup> und Phosphiden<sup>6</sup> wurden nur sehr wenig Kristallstrukturen von echten Barium-Carbylen<sup>6-9</sup> veröffentlicht. In einem Phosphoniumdibenzylid-Komplex,  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CHAr})_2]_2\text{Ba}$ ,<sup>6</sup> wird das  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion von zwei sperrigen, bidentaten Liganden abgeschirmt. Die Absättigung der beachtlichen Koordinationssphäre des  $\text{Ba}^{2+}$  im Acetylid-Komplex,  $(\text{PhSiC}\equiv\text{C})_2\text{Ba}\cdot(18\text{-Krone-6})$ ,<sup>7</sup> wird durch Koordination des großen Kronethers erreicht. Die erste Alkylbarium-Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{MeOSiMe}_2)\text{C}]_2\text{Ba}\cdot(\text{DME})$ <sup>8</sup> konnte durch elektronische und sterische Stabilisierung des Alkyl-Anions erhalten werden. Vor kurzem wurde außerdem ein homoleptischer Ba-Komplex mit Bis(phosphoranimino)methyl-Liganden  $[(\text{Ar}-\text{N}=\text{PPh}_2)\text{CH}]_2\text{Ba}$ <sup>9</sup> isoliert. Die Isolierung der ersten Calcium-Carben-Komplexe war der Anlass auch die Synthese von analogen Barium-Verbindungen anzugehen. Auch die geringe Reaktivität der Calcium-Carben-Komplexe macht ähnliche Barium-Verbindungen sehr interessant, da diese eine weit höhere Reaktivität aufweisen würden. Bei einer Isolierung von derartigen Barium-Carbenen wären Untersuchungen zu deren Reaktivität gegenüber ungesättigten Substraten und damit Vergleiche zum Reaktionsverhalten der Calcium-Verbindungen von höchstem Interesse.

## 5.2 Synthese und Struktur eines dimeren Barium-Carben-Komplexes

Die Reaktion des Bis(phosphoranimino)methan-Liganden  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  mit  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  ergab Monodeprotonierung zu  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  (Schema 5.1). Eine weitere Deprotonierung wurde unter keinen Umständen erreicht, was darauf schließen lässt, dass der Ligand einen  $\text{p}K_{\text{a}2}$ -Wert  $> 25.8$  (dem  $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ )<sup>10</sup> besitzt.

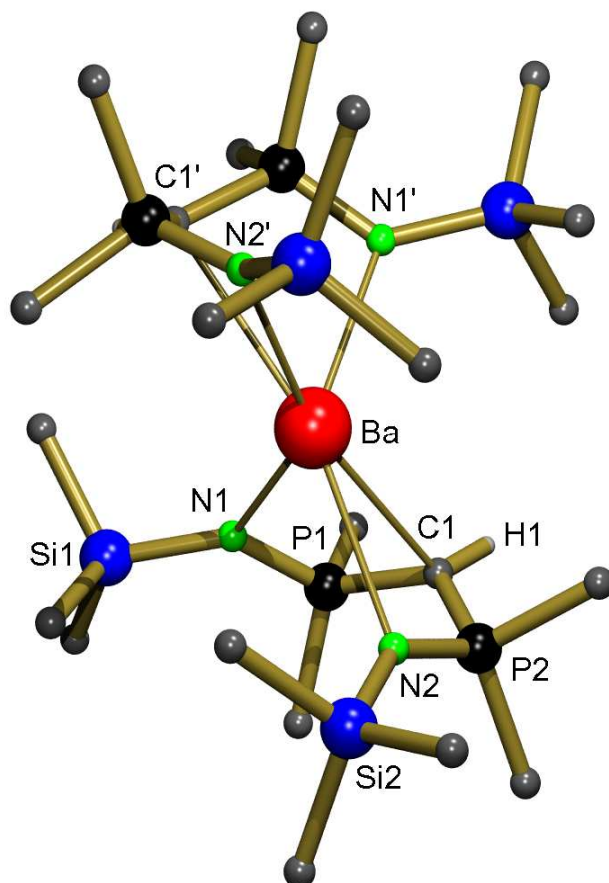


**Schema 5.1:** Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$ .

Der Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  kristallisiert als kristallographisch  $C_2$ -symmetrisches Monomer (Abb. 5.1, Tabelle 5.1). Obwohl diese Struktur der Kristallstruktur der analogen Calcium-Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ <sup>11</sup> sehr ähnlich ist, sind die Strukturen nicht isomorph. Trotz des großen Unterschieds der Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  (die Radien für sechsfach koordinierte Kationen betragen 1.14 bzw. 1.49 Å),<sup>2</sup> kristallisiert  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  aus einem Hexan/THF-Gemisch ohne zusätzlich koordinierende THF-Liganden. Dies zeigt die enorme Sperrigkeit und Flexibilität des Bis(phosphoranimino)-methyl-Liganden. Obwohl Barium sehr viel größer als Calcium ist, wird kein zusätzliches THF koordiniert um die Koordinationssphäre abzusättigen. Der Ligand passt sich also dem Metall, an das er koordiniert, an. Kürzlich wurde er deshalb als hemilabiles Ligandsystem<sup>9</sup> definiert.

**Tabelle 5.1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$ .

Ba-N1	2.726(2)	P1-N1	1.585(2)	N1-Ba-N2	81.38(6)
Ba-N2	2.902(2)	P2-N2	1.575(2)	C1-Ba-N1	56.51(6)
Ba-C1	3.112(3)	P1-C1	1.741(3)	C1-Ba-N2	53.70(6)
		P2-C1	1.719(3)	P1-C1-P2	127.0(2)



**Abb. 5.1:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome (außer  $\text{HCP}_2$ ) und alle Phenyl-Atome (außer das  $\text{C}_{\text{ippo}}$ ) entfernt.

Das  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion wird durch die zwei Liganden sechsfach koordiniert, wobei jeder Ligand dreibindig ist. Obwohl es Lücken in der Koordinationssphäre von  $\text{Ba}^{2+}$  gibt, sind weder agostische Wechselwirkungen mit den Methylgruppen der  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten noch mit den Ph-Gruppen vorhanden. Die Struktur ist gut mit der eines sehr ähnlichen Barium-Komplexes,  $[(\text{Mesityl}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$ ,<sup>9</sup> vergleichbar. Dieser kristallisiert ebenfalls als THF-freies,  $\text{C}_2$ -symmetrisches Monomer. Obwohl sich die Bis(phosphoranimino)methyl-Liganden in beiden Komplexen nur sehr wenig unterscheiden (eine  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe ist durch eine Mesityl-Gruppe ersetzt), zeigt die Ligand-Metall-Koordinationsgeometrie große Unterschiede. Die Ba–C-Abstände sind im Mesityl-substituierten Komplex mit 3.949(3) und 3.580(4) Å zu groß um als Ba–C-Bindung definiert zu werden. In  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  wird dagegen unverkennbar eine Bindung zwischen  $\text{Ba}^{2+}$  und dem Methanid-Kohlenstoff (Ba–C-Abstand 3.112(3) Å) verzeichnet. Die Bindungslänge ist fast mit der von 3.127(3) Å im Iodid-verbrückten Dimer  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{H})_2\text{Ba}(\mu\text{-I})]_2$ <sup>12</sup> identisch. Die Ba–C-Bindungslänge in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  ist auffallend länger als die durchschnittliche Ba–C-

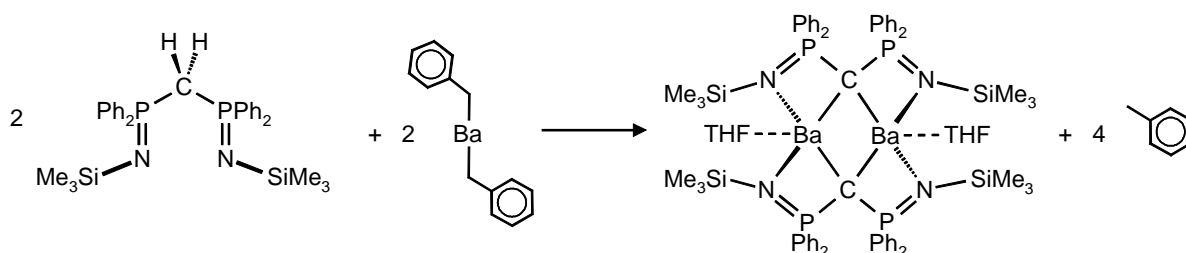
Bindungslänge im Acetylid-Komplex  $(\text{PhSiC}\equiv\text{C})_2\text{Ba}\cdot(18\text{-Krone-6})^7$ . Sie stimmt jedoch gut mit den Durchschnittswerten von 3.043(2) bzw. 3.153(4) Å in dem trisilylierten Alkyl-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{MeOSiMe}_2)\text{C}]_2\text{Ba}\cdot(\text{DME})^8$  und dem Phosphoniumdibenzylid-Komplex  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-Me})_2]_2\text{Ba}^6$  überein. Auch die Differenz von 0.347 Å zwischen den Metall-Kohlenstoff-Bindungen in  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  passt gut zum Unterschied der Ionen-Radien (0.35 Å) von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ .

Die Ba–N-Bindung in  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  zeigt die gleichen Unstimmigkeiten, die auch in  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  beobachtet wurden. Einer der Kontakte (2.726(2) Å) ist signifikant kürzer als der andere (2.902(2) Å). Der kürzere Abstand passt gut zu der durchschnittlichen Ba–N-Bindungslänge im  $\beta$ -Diketiminat-Komplex  $[\text{CH}\{(\text{CMe})(2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2]_2\text{Ba}^{13}$ . Die Streckung der anderen Ba–N-Bindung kann auf sterische Wechselwirkungen zwischen den beiden sperrigen Liganden, die an ein gemeinsames Metall-Zentrum binden, zurückgeführt werden. So wurden auch die ungleichen M–N-Bindungslängen im analogen Calcium-Komplex erklärt (Kap 2.2.1).<sup>11</sup> Der Durchschnittswert der Ba–N-Bindung von 2.815(2) Å im vorliegenden Komplex ist vergleichbar mit dem in  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{H})_2\text{Ba}(\mu\text{-I})]_2$ , einem Komplex der etwa gleiche Ba–N-Abständen (2.784(2) und 2.866(3) Å, Mittelwert: 2.825(3) Å)<sup>12</sup> aufweist. Die Abweichung in den M–N-Bindungslängen in  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  von 0.266 Å ist geringer als der Unterschied der Ionen-Radien der Metall-Zentren (0.35 Å).

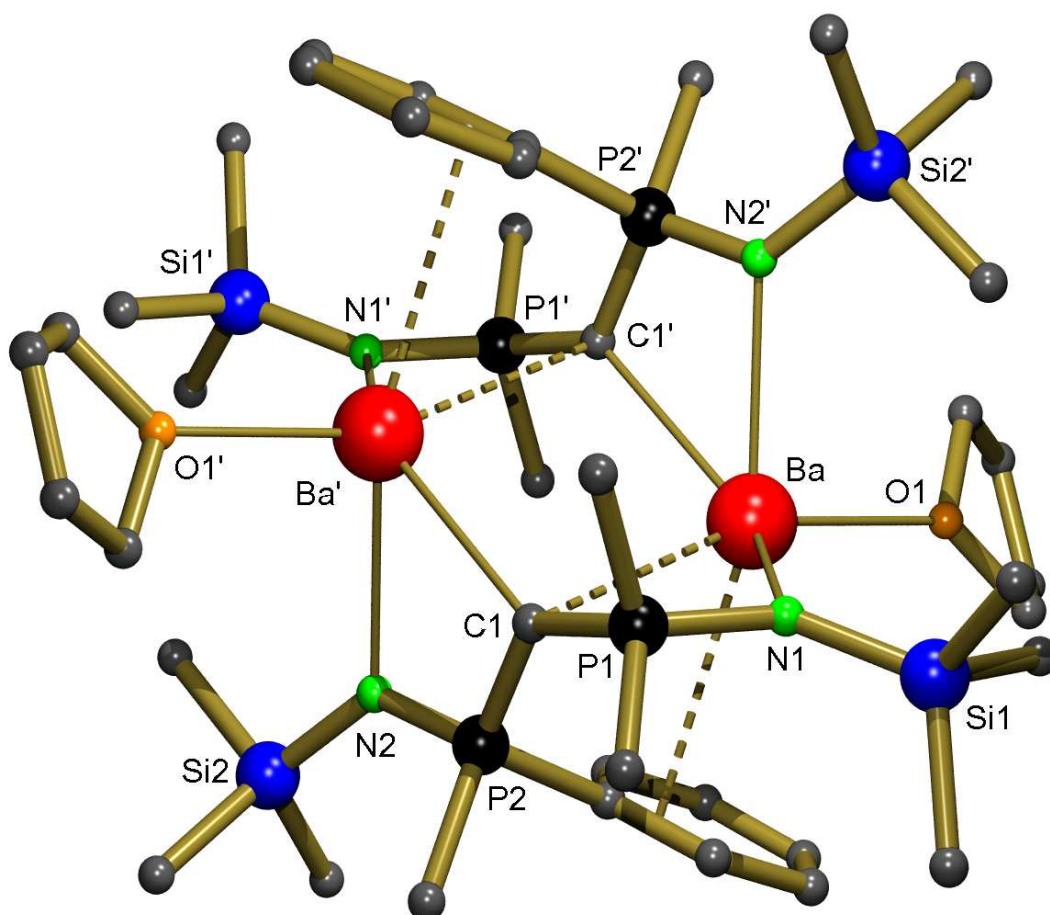
$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  gelöst in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigen alle nur einen Signalsatz für den  $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2$ -Substituenten. Das heißt, dass die Inäquivalenz dieser Substituenten, die in der Kristallstruktur beobachtet wird, in Lösung durch schnelle Rotation der Liganden gemittelt wird. Für das zentrale Methanid-Kohlenstoffatom zeigt sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, ähnlich wie für  $[(\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$  (23.4 ppm,  $^1J_{\text{C-P}} = 109$  Hz),<sup>11</sup> ein Signal in Form eines Triplets bei 21.6 ppm ( $^1J_{\text{C-P}} = 118$  Hz).

Schnelle, zweifache Deprotonierung des Bis(phosphoranimino)methan-Liganden wurde durch Verwendung der stärksten verfügbaren Organobarium-Base, Dibenzyl-Barium (für die kürzlich eine einfache Syntheseroute eingeführt wurde),<sup>14</sup> erreicht (Schema 5.2). Das Produkt

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$  ist sehr gut in THF löslich und kristallisiert in Form von farblosen Kristallen.



**Schema 5.2:** Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$ .



**Abb. 5.2:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$ . Zur besseren Übersicht werden alle Wasserstoffatome weggelassen und nur ausgewählte Kohlenstoffatome der Phenyl-Substituenten gezeigt.

Die Kristallstruktur-Bestimmung zeigt ein kristallographisch centrosymmetrisches Dimer, in dem die zwei  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}^{2-}$ -Liganden die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen verbrücken (Abb. 5.2, Tabelle 5.2). Die Koordinationssphäre am  $\text{Ba}^{2+}$  wird in terminaler Position durch einen

zusätzlich koordinierenden THF-Liganden gesättigt. Während die  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}^{2-}$ -Liganden in vergleichbaren dimeren Calcium-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  symmetrisch verbrücken, zeigt diese Struktur eine unsymmetrische Verbrückung mit Ba–C-Abständen von 2.931(1) und 3.144(1) Å. Der Unterschied in den Ba–C-Abständen kommt durch Wechselwirkungen mit einem gefüllten  $sp^2$ - und einem gefüllten  $p$ -Orbital zustande. Der Winkel zwischen dem Ba'–C1-Vektor und der P–C–P-Ebene beträgt  $0.6(1)^\circ$  und stellt somit die Interaktion mit einem  $sp^2$ -Orbital dar. Wobei die längere Bindung auf einer Wechselwirkung mit einem gefüllten  $p$ -Orbital zurückzuführen ist. Hier beträgt der Winkel zwischen Ba'–C1'-Vektor und der P–C–P-Ebene  $80.0(1)^\circ$ . Der bemerkenswert längere Ba–C-Abstand stimmt mit der größeren räumlichen Ausdehnung des  $p$ -Orbitals überein, welches in Gegensatz zum  $sp^2$ -Orbital keinen  $s$ -Anteil enthält.

**Tabelle 5.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$ .

Ba–N1	2.759(1)	P1–N1	1.604(1)	C1–Ba–N1	55.95(3)
Ba–C1	3.144(1)	P2–N2	1.607(1)	C1–Ba'–N2	57.22(4)
Ba–C1'	2.931(1)	P1–C1	1.696(1)	Ba–C1–Ba'	87.45(3)
Ba–N2'	2.730(1)	P2–C1	1.681(1)	C1–Ba–C1'	92.55(4)
Ba–O1	2.759(2)			P1–C1–P2	130.5(1)

Der  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}^{2-}$ -Ligand weist eine verzerrte W-Geometrie auf. Der Winkel zwischen den Ebenen N2–P2–C1 und C1–P1–N1 beträgt  $79.1(1)^\circ$ . Der Grund für diese Verzerrung ist die Ausbildung eines zusätzlichen  $\pi\text{-Ph}\cdots\text{Ba}^{2+}$ -Kontaktes. Eine der Phenyl-Gruppen koordiniert an das  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion mit Ba–C-Abständen von 3.307 Å ( $C_{\text{ipso}}$ ) und 3.488(2) bzw. 3.522(2) Å ( $C_{\text{ortho}}$ ). Alle anderen Ba–C-Abstände sind außerhalb des Grenzwertes von 3.84 Å, der Summe der Van-der-Waals-Radien von Ba und C.

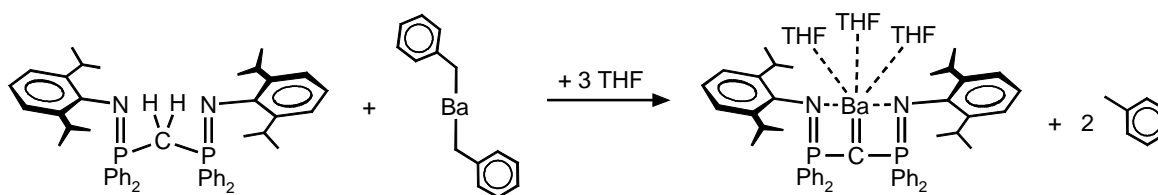
Die durchschnittliche Ba–N-Bindungslänge von 2.745(1) Å in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$  stimmt gut mit dem von 2.712(1) Å im  $\beta$ -Diketiminat-Komplex  $[\text{CH}\{(\text{CMe})(2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N})\}_2]_2\text{Ba}$  überein. Die mittleren Metall–C- und Metall–N-Abstände sind um 0.487 bzw. 0.439 Å länger als die im analogen Calcium-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$ . Dieser Unterschied ist größer als die Differenz der Ionen-Radien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  mit einem Wert von 0.35 Å. Auch diese Beobachtung kann durch die zusätzlichen  $\pi\text{-Ph}\cdots\text{Ba}^{2+}$ -Kontakte erklärt werden. Diese Wechselwirkungen erzeugen eine

merkliche Verzerrung der Ligand–Ba-Koordination und einen Anstieg der Koordinationszahl am Metall.

Das Dimer  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$  ist nur sehr schlecht in  $\text{C}_6\text{D}_6$  löslich. Durch Zugabe einiger Äquivalente an  $\text{THF}-d_8$  kann die Löslichkeit erhöht werden. Dies führt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem zweiten Satz von Signalen. Diese Signale werden mit fortschreitender Zugabe an  $\text{THF}-d_8$  immer größer. Bei einer Messung in reinem  $\text{THF}-d_8$  ist nur noch ein Signalsatz zu sehen. Diese Beobachtung weist auf ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht hin, das von der  $\text{THF}$ -Konzentration abhängig ist (eine ähnliche Beobachtung wurde für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  gemacht).<sup>11</sup> In reinem  $\text{THF}-d_8$  erscheint das Carben-Kohlenstoff-Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum als Triplet bei 53.9 ppm. Dieses Signal liegt in einem vergleichbaren Bereich wie das Signal für das zentrale Kohlenstoffatom in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  ( $\text{THF}-d_8$ : 44.9 ppm). Die große  $^1J_{\text{C-P}}$ -Kopplung von 198 Hz ist sehr viel höher als der Wert von 109 Hz für den Calcium-Komplex ( $\text{THF}-d_8$ :  $^1J_{\text{C-P}} = 70$  Hz). Dieser Unterschied hängt wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Konformation im N–P–C–P–N-Rückgrad zusammen.

### 5.3 Synthese und Struktur eines monomeren Barium-Carben-Komplexes

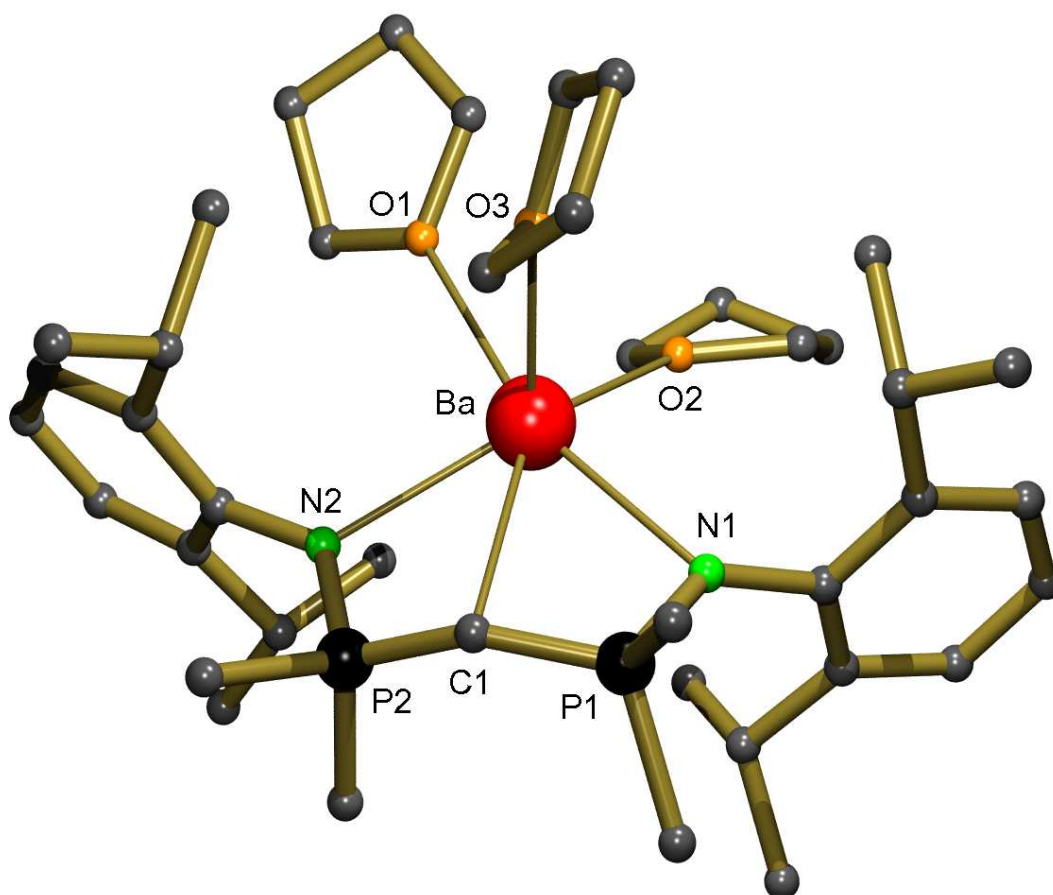
Auch die Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Bis(phosphoranimino)methan-Liganden  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  mit Dibenzyl-Barium führte zu schneller, zweifacher Deprotonierung (Schema 5.3).



**Schema 5.3:** Synthese von  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$ .

Das Produkt ist bereits in Benzol löslich und kristallisiert als farbloser Komplex der Zusammensetzung  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$  aus (Abb. 5.3, Tabelle 5.3). Wie  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$  ist auch  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$  ein monomerer Carben-Komplex, in dem das Metall chelatisiert wird. Der Bis(phosphoranimino)methandiid-Ligand koordiniert dabei zangenartig. Die größere Koordinationssphäre des Bariums wird

durch drei zusätzliche THF-Liganden aufgefüllt. Der Bis(phosphoranimino)methandiid-Ligand weist die typische „open-book-Konformation“ auf, welche in einer Vielzahl an Komplexen, die solche Liganden beinhalten, beobachtet wurde.<sup>15</sup> Der Winkel zwischen den beiden Ba–C–P–N-Ebenen ist mit 28.5(1)° kleiner als der analoge Winkel von 45.4(1)° in (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca·(THF)<sub>2</sub>. Er liegt allerdings gut im Bereich von 0-37.7°, der in ähnlichen Ti-, Zr-, Hf- und Sm-Komplexen beobachtet wurde.<sup>15a</sup>



**Abb. 5.3:** Kristallstruktur von (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·(THF)<sub>3</sub>. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Atome (außer das C<sub>ipso</sub>) entfernt.

**Tabelle 5.3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·(THF)<sub>3</sub>.

Ba–C1	2.918(7)	P1–N1	1.608(5)	N1–Ba–N2	109.9(2)
Ba–N1	2.685(5)	P2–N2	1.601(5)	C1–Ba–N1	57.5(2)
Ba–N2	2.631(5)	P1–C1	1.654(7)	C1–Ba–N2	57.5(2)
Ba–O1	2.856(5)	P2–C1	1.633(7)	N1–Ba–O2	92.6(1)
Ba–O2	2.867(4)	P1–C1–P2	149.7(4)	N2–Ba–O1	87.5(2)
Ba–O3	2.710(6)			N1–Ba–O3	97.0(2)
				N2–Ba–O3	110.8(2)



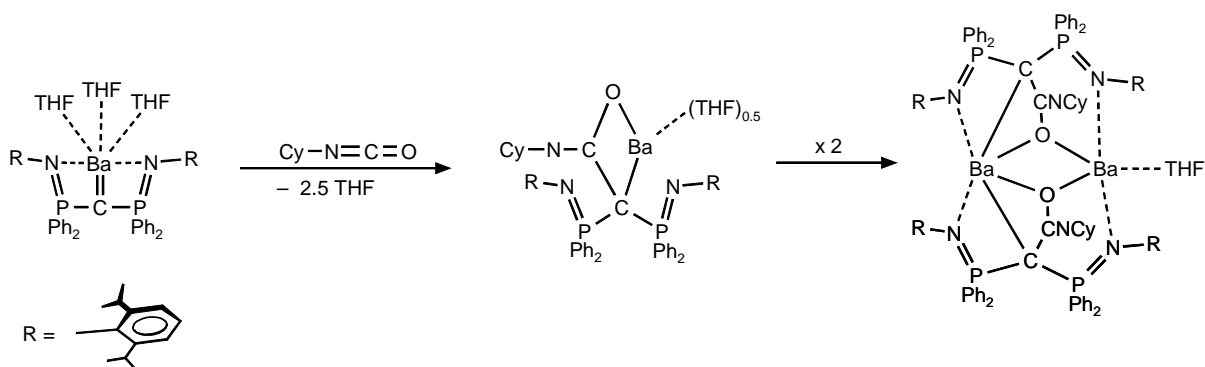
Die ziemlich kurze Ba–C-Bindung (2.918(7) Å) steht im Einklang mit einer starken Bindung, welche aufgrund der hohen negativen Ladung am Carben-Kohlenstoff-Atom auch erwartet wird. Lediglich die Bindungslänge im Barium-Acetylid (Ph<sub>3</sub>SiC≡C)<sub>2</sub>Ba·(18-Krone-6)<sup>7</sup> ist mit 2.853(3) Å kürzer, dies ist der *sp*-Hybridisierung des Kohlenstoffs zuzuschreiben. Die Differenz von 0.37 Å zwischen den Metall–C-Bindungen in (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca·(THF)<sub>2</sub> und (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·(THF)<sub>3</sub> entspricht gut dem Unterschied in den Ionen-Radien (0.35 Å) von Ca<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup>. Der mittlere Ba–N-Abstand ist mit 2.658(5) Å um 0.299 Å größer als der im Calcium-Komplex und damit, in Bezug auf den Unterschied in den Ionen-Radien, kürzer als erwartet. Ein ähnlicher Trend wurde für das Paar [(Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca]<sub>2</sub>/[(Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·THF]<sub>2</sub> gefunden (siehe oben). Dies ist im Einklang mit einer früheren Schlussfolgerung: das Verhältnis der Metall–N- zur Metall–C-Bindungslänge steigt mit steigender Kovalenz der Ligand–Metall-Bindung (Kap. 2.2.1).<sup>11,16,17</sup>

Der THF-Ligand, der apikal zur Ebene des chelatisierenden Bis(phosphoranimino)methandiid-Liganden (O3) liegt, zeigt eine deutlich kürzere Ba–O-Bindung als die anderen beiden THF-Liganden. Dies ist mit sterischen Effekten zu erklären. Die beiden THF-Moleküle, die sich in einer Ebene mit dem chelatisierenden Liganden (O1 und O2) befinden, werden mehr zusammengedrängt und somit vom Barium weggedrückt.

Die Kristalle von [(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·THF]<sub>2</sub> sind sehr gut in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> löslich. Untypischerweise zeigen die Methyl-Gruppen des *i*Pr-Restes nur ein Duplett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Das lässt auf schnelle Rotation der 2,6-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-Ringe bereits bei Raumtemperatur schließen. Wird eine Lösung von [(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·THF]<sub>2</sub> in Toluol abgekühlt, so ergibt sich Dekoaleszenz in zwei Dupletts für die unterschiedlichen Methyl-Gruppen, die entweder zum Metall oder zum Ph<sub>2</sub>P-Rest zeigen. Die Aktivierungsenergie für diese Rotation der Aryl-Ringe ist für den Barium-Komplex ((ΔG<sup>‡</sup> = 12.6 kcal mol<sup>–1</sup>, T<sub>coal</sub> = –15 °C) niedriger als für [(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca]<sub>2</sub> ((ΔG<sup>‡</sup> = 15.5 kcal mol<sup>–1</sup>, T<sub>coal</sub> = 40 °C). Obwohl im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca]<sub>2</sub> kein Signal für den Carben-Kohlenstoff gefunden wurde,<sup>16</sup> zeigt das Spektrum von [(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·THF]<sub>2</sub> eine schwache Resonanz. Das Triplet liegt bei 47.4 ppm mit <sup>1</sup>J<sub>C–P</sub> = 157.1 Hz.

## 5.4 Reaktivität des monomeren Barium-Carbens gegenüber ungesättigten Verbindungen

Die Reaktivität des monomeren Barium-Carbens  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$  gegenüber ungesättigten Substraten, wie Ketonen, Nitrilen und Isocyanat-Verbindungen, wurde untersucht. Zugabe von Benzophenon zum Monomer führte zu einer sofortigen Rot-Färbung der Lösung. Dies wurde vorher schon für den Koordinations-Komplex von  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$  mit Benzophenon beobachtet und ist auf einem Charge-Transfer zurückzuführen.<sup>16</sup> Obwohl  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$  und Benzophenon bei 60 °C langsam miteinander reagieren, konnte ein vollständiger Umsatz selbst nach drei Tagen nicht beobachtet werden. Die unvollständige Umsetzung und Zerfallsprozesse verhinderten die Isolierung und Identifizierung der Reaktionsprodukte. Das gleiche, träge Reaktionsverhalten wurde für Umsetzungen mit Adamantylcyanid beobachtet.

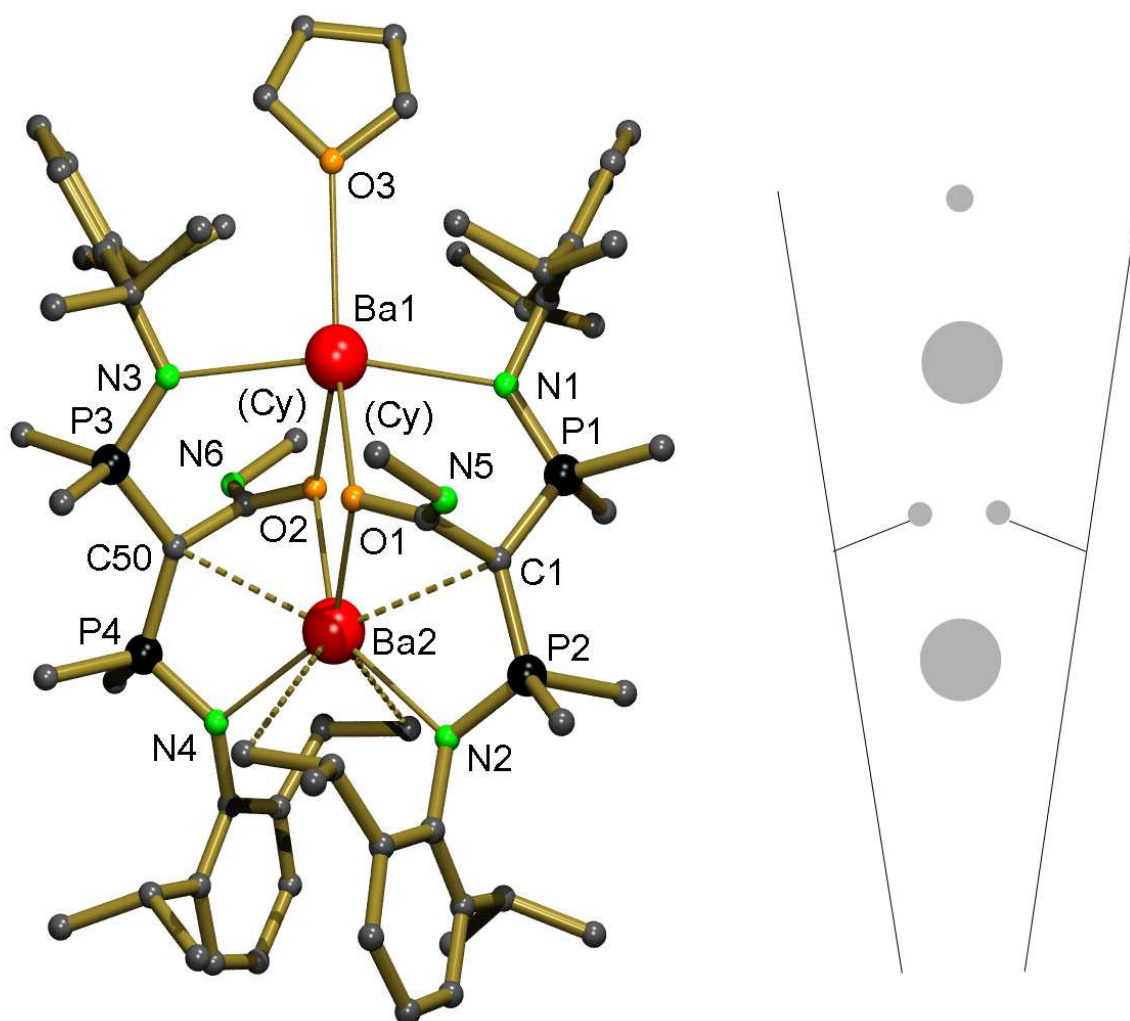


**Schema 5.4:** Synthese von  $[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O}]_2\text{Ba}_2\cdot\text{THF}$ .

Die Reaktion von  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$  mit Cyclohexylisocyanat führte allerdings bereits bei Raumtemperatur zu sauberer [2+2]-Cycloaddition. Kristalle des Produktes  $[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O}]_2\text{Ba}_2\cdot\text{THF}$  konnten in 57 %iger Ausbeute erhalten werden (Schema 5.4). Die Kristallstruktur (Abb. 5.4, Tabelle 5.4) zeigt ein annähernd  $\text{C}_2$ -symmetrisches Dimer, in dem die  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen symmetrisch von den Sauerstoff-Atomen (O1 und O2) verbrückt werden. Obwohl die Stickstoffatome der Phosphoranimino-Substituenten chelatisierend koordinieren, wird die  $\text{CyN}=\text{C}$ -Gruppe nicht an das Barium gebunden. Das steht im Gegensatz zur Struktur des dimeren Calcium-Komplexes  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O}]\text{Ca}]_2$ , in dem die  $\text{CyN}=\text{C}(\text{O})$ -Einheit als (N,O)-bidentater Ligand fungiert und die beiden  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen über den Sauerstoff verbrückt werden.<sup>11</sup>

**Tabelle 5.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für [(DIPP-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C-C(=N-Cy)O]<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>·THF

Ba1-O1	2.617(2)	P1-N1	1.618(2)	O1-Ba1-O2	78.21(6)
Ba1-O2	2.588(2)	P2-N2	1.620(2)	N1-Ba1-N3	165.52(6)
Ba1-N1	2.751(2)	P1-C1	1.753(3)	O1-Ba1-O3	141.45(7)
Ba1-N3	2.761(2)	P2-C1	1.749(3)	O2-Ba1-O3	140.20(7)
Ba1-O3	2.927(2)	C1-C99	1.535(3)	O1-Ba2-O2	77.09(6)
Ba2-O1	2.635(2)	C99-O1	1.328(3)	N2-Ba2-N4	113.12(7)
Ba2-O2	2.634(2)	P3-N3	1.622(2)	C1-Ba2-C50	137.04(6)
Ba2-N2	2.680(2)	P4-N4	1.614(2)	C1-Ba2-N2	55.12(7)
Ba2-N4	2.702(2)	P3-C50	1.758(3)	C50-Ba2-N4	55.17(6)
Ba2-C1	3.177(3)	P4-C50	1.753(3)	P1-C1-P2	126.0(1)
Ba2-C50	3.163(3)	C50-C106	1.538(4)	P3-C50-P4	125.3(1)
		C106-O2	1.332(3)		


**Abb. 5.4:** Kristallstruktur von [(DIPP-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C-C(=N-Cy)O]<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>·THF. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und alle Phenyl-Atome (außer das C<sub>ipso</sub>) entfernt. Rechts eine Trichterform zum Vergleich.

Für Ba1 kann die Koordinationssphäre als trigonal bipyramidal beschrieben werden, wobei ein zusätzlicher THF-Ligand diese absättigt. Die Ba1–O3-Bindung (2.927(2) Å) ist,

vermutlich aufgrund von sterischer Hinderung durch die vier *i*Pr-Substituenten, ziemlich lang. Durch die Wechselwirkungen mit dem THF-Liganden werden die Bis(phosphoranimino)methanid-Liganden am oberen Ende der Struktur auseinandergedrückt. Die Gesamtstruktur sieht somit einem Trichter ähnlich, der sich von oben nach unten verjüngt. Die Enge am unteren Ende macht die Koordination eines weiteren THF-Liganden am Ba2 unmöglich. Ba2 wird durch Bindungen zu den zentralen Kohlenstoffen (C1 und C50) des Bis(phosphoranimino)methanid-Liganden mit Bindungslängen von 3.163(3) und 3.177(3) Å abgesättigt. Diese Bindungslängen liegen im höheren Bereich für Ba–C-Bindungen. Des Weiteren werden agostische Wechselwirkungen zwischen den *i*Pr-Substituenten und Ba2, mit Ba...H-Abständen zwischen 2.88 und 2.99 Å, verzeichnet (dazugehörige Ba...C-Abstände: 3.565(4) - 3.722(4) Å). Also wird die tetraedrische Koordinationssphäre um Ba2, welche durch O1, O2, N2 und N4 gebildet wird, durch eine zweite tetraedrische Sphäre mit schwächeren Bindungen zu C1 und C50 sowie zwei agostischen Wechselwirkungen ergänzt.

Obwohl die Reaktivität der metallorganischen Komplexe der Erdalkalimetalle entlang der Reihe Be → Ba zunimmt, reagiert selbst der monomere Barium-Carben-Komplex (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·(THF)<sub>3</sub> gegenüber Ketonen und Cyaniden nur sehr langsam. Eine [2+2]-Cycloaddition kann nur mit einem stark elektrophilen Isocyanat verzeichnet werden. Im Gegensatz dazu reagiert das kürzlich vorgestellte Samarium-Carben-Anion {[(S=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C]<sub>2</sub>Sm<sup>III</sup>}<sup>–</sup> problemlos mit Benzophenon.<sup>18</sup> Gründe für die geringe Reaktivität der Barium-Carbene könnten sein:

1. Eine hohe sterische Abschirmung der Metall–Carben-Bindung in (DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·(THF)<sub>3</sub>. In {[(S=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C]<sub>2</sub>Sm<sup>III</sup>}<sup>–</sup> dürfte die Abschirmung sehr viel geringer sein.
2. Die Stabilisierung durch die zwei benachbarten, positiv geladenen Phosphonium-Gruppen. Diese sind im Anion {[(S=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C]<sub>2</sub>Sm<sup>III</sup>}<sup>–</sup> weniger positiv.

Die höhere Reaktivität des Sm<sup>III</sup>-Carbens könnte auch mit der höheren Lewis-Acidität des Metall-Zentrums zu erklären sein, welches Ketone für einen nukleophilen Angriff aktiviert.

## 5.5 Auffälligkeiten im $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von PCP-Carben-Komplexen

Tabelle 5.5 zeigt Verschiebungen und Kopplungskonstanten für das zentrale Kohlenstoffatom im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von einigen Komplexen, die den  $(\text{R}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}^{2-}$ -Liganden beinhalten. Alle Signale liegen in einem Bereich von 41.0 – 84.7 ppm, wobei die Verschiebungen für  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{ZrCl}_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{TiCl}_2$  mit 101.7 bzw. 191.0 ppm außerhalb des normalen Bereichs liegen. Das Signal für den Ti-Komplex ist im Vergleich zu Titanyliden Tieffeld und im Vergleich zu Titan-Carben-Komplexen jedoch Hochfeld verschoben. Beim Zr-Komplex liegt das Signal im Bereich von Zirkoniumylid-Komplexen, ist aber verglichen mit Zirkonium-Carbenen Hochfeld verschoben.<sup>19</sup>

Die  $^1\text{J}_{\text{P-C}}$ -Kopplungen liegen in einem Bereich von 78.0 – 197.7 Hz. Die Werte für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  (78 Hz) und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CNa}_2]_2$  (89.9 Hz) liegen dabei offensichtlich außerhalb der normalen Grenzen (145.0 - 197.7 Hz).

**Tabelle 5.5:** Verschiebungen und Kopplungskonstanten des Carben-Kohlenstoffs im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum und des Phosphors im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum verschiedener Metall-Carben-Komplexe.

Eintrag	Metallkomplex	Lösungsmittel	$\delta^{13}\text{C}$ PCP (ppm)	Signal	$^1\text{J}_{\text{P-C}}$ (Hz)	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)
1 <sup>16</sup>	$(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	0.03
2 <sup>11</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	47.7	t	78	10.09
3 <sup>20</sup>	$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}-d_8$	-	-	-	1.65
4	$(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$	$\text{C}_6\text{D}_6$	74.4	t	157.1	-3.76
5	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})]_2$	$\text{THF}-d_8$	53.9	t	197.7	-5.73
6 <sup>21</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	13.7
7 <sup>22</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	14.43
8 <sup>23</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CGe}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	34.59
9 <sup>23</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CPb}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	5.46
10 <sup>23</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CSn}]_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	12.34
11 <sup>24</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CSmNCy}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	43.3
12 <sup>18</sup>	$[(\text{S}=\text{PPh}_2)_2\text{CSm}]\text{Li}$	$\text{Toluol}-d_8$	-	-	-	46.2
13 <sup>18</sup>	$[(\text{S}=\text{PPh}_2)_2\text{CSmI}]_2$	$\text{Toluol}-d_8$	-	-	-	51.8
14 <sup>25</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AlMe}_2)_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	-	-	-	27.6
15 <sup>26</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	84.7	t	164	12.4
16 <sup>26</sup>	$(\text{Ad}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	82.8	t	171	12.6
18 <sup>27</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{HfCl}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	84.6	t	145	12.2
19 <sup>19</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{TiCl}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	191	t	145	12.6
20 <sup>19</sup>	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{ZrCl}_2$	$\text{C}_6\text{D}_6$	101.7	t	146	15.7
21 <sup>28</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CNa}_2]_2$	$\text{Toluol}-d_8$	41.0	t	89.9	7.56
22 <sup>28</sup>	$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiNa}]_2$	$\text{Toluol}-d_8$	-	-	-	14.6

Bei einigen Verbindungen ist das Signal für den zentralen Carben-Kohlenstoff nicht zu beobachten. Quartäre Kohlenstoffatome weisen in NMR-Spektren generell nur Signale von geringer Intensität auf. Weitere Gründe für das Ausbleiben dieses Signals können sein:

- Neben der  $^1J_{\text{P-C}}$ -Kopplung kann es bei den dimeren Verbindungen auch noch zu  $^3J_{\text{P-C}}$ -Kopplungen kommen, da die Phosphorkerne der gegenüberliegenden Liganden magnetisch nicht äquivalent sind. Dies bewirkt eine weitere Aufspaltung des Signals, es liegt also dann kein Triplett mehr vor. Das Signal wird komplizierter und die Intensität nimmt ab. Es kann somit im Rauschen untergehen
- Ferner kann es Kopplungen mit den koordinierten Metallen geben. Beispielsweise bewirken Lithium und Aluminium Signalverbreiterungen.<sup>21,25</sup>
- Durch die Abwesenheit von Wasserstoffatomen in der Nähe von  $\text{C}_{\text{Zenter}}$  findet kein Kern-Overhauser-Effekt (NOE: nuclear overhauser effect) statt. Die Signale von ohnehin schon geringer Intensität werden nicht verstärkt und sind somit auch schwerer zu identifizieren.
- Der Kohlenstoff weist eine zu lange Relaxationszeit auf.

Eine Möglichkeit das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms doch noch im Spektrum beobachten zu können, ist die Messung eines gekoppelten  $^{13}\text{C}/^{31}\text{P}$ -2D-NMR-Spektrums. In diesem Spektrum könnte das Signal sichtbar werden. Für alle in Tabelle 5.5 aufgeführten Verbindungen sind die Kristallstrukturen bekannt und es wurden weitere Techniken zur Charakterisierung ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR, Elementaranalyse) eingesetzt. Die Komplexe sind also gut charakterisiert und es ist unstrittig, dass diese Komplexe vorliegen. Daher ist eine solche Messung nur noch von geringem Interesse.

### 5.6 Zusammenfassung

Versuche den Bis(phosphoranimino)methan-Liganden mit  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  zweifach zu deprotonieren schlugen fehl, somit muss der  $\text{p}K_{\text{a}2}$  für solche Liganden größer als 25.8 sein. Dennoch sind Barium-Carben-Komplexe durch zweifache Deprotonierung solcher Liganden mit Dibenzyl-Barium leicht zugänglich.

Die Struktur des monodeprotonierten Komplexes  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$  ist sehr gut vergleichbar mit der des analogen Calcium-Komplexes  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$ . Dadurch

wird die enorme Sperrigkeit und Flexibilität des Bis(phosphoranimino)methyl-Liganden verdeutlicht. Die Strukturen der dimeren Carben-Komplexe  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$  zeigen größere Unterschiede, welche teilweise durch  $\pi\text{-Ph}\cdots\text{Ba}^{2+}$ -Wechselwirkungen zustande kommen. Durch Vergrößerung der Substituenten an der Imino-Funktion, beispielsweise durch Austausch einer  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe durch einen 2,6- $i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -Substituenten, kann die Bildung von dimeren Komplexen verhindert werden. Dadurch ist es sogar möglich auch für das größere  $\text{Ba}^{2+}$  einen monomeren Carben-Komplex zu isolieren.

## 5.7 Experimenteller Teil

Die Barium-Carbene  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$  sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und sehr reaktiv gegenüber protischen Verbindungen. Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert: Bis(N-trimethylsilyldiphosphoranimino)methan  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,<sup>29</sup> Bis(N-2,6-diisopropylphenyldiphosphoranimino)methan  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,<sup>30</sup>  $\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ <sup>31</sup> und Dibenzyl-Barium.<sup>14</sup>

### Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ba}$ :

$\text{Ba}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (0.262 g, 0.435 mmol) und  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (0.238 g, 0.426 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst. Die leicht gelbe Lösung wurde für 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Der daraus resultierende gelbe Schaum wurde unter Hochvakuum getrocknet (40 °C, 1 Torr, 10 Min.), anschließend in 2 mL Hexan und 0.4 mL THF gelöst und langsam auf -28 °C abgekühlt. Nach zwei Tagen wurden farblose Kristalle (0.157 g, 58.8 %), die für die Röntgenstruktur-Analyse verwendet werden konnten, isoliert.

Schmp.: 88–89 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{BaN}_4\text{P}_4\text{Si}_4$  ( $M = 1252.92$ ): C, 59.44; H, 6.28. Gefunden: C, 59.21; H, 6.34.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.17 (s, 36 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.85 (t,  $^3J_{\text{P-H}} = 1.5$  Hz, 2 H, CH), 7.02 (s, 16 H, *m*-Ph), 7.04 (s, 8 H, *p*-Ph), 7.76 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 9.6$  Hz, 16 H, *o*-Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.7 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 21.6 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 117.8$  Hz, CH), 127.9 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 6.0$  Hz, *m*-Ph), 129.5 (s, *p*-Ph), 131.2 (t,  $^2J_{\text{P-C}} =$

5.2 Hz, *o*-Ph), 141.0 (dd,  $^1J_{\text{P-C}} = 92.2$  Hz,  $^3J_{\text{P-C}} = 3.8$  Hz, *ipso*-Ph).  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  14.45 (s, PCP).

#### Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{C=Ba}\cdot\text{THF}]_2$ :

Dibenzyl-Barium (0.45 g, 1.41 mmol) und  $(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (0.716 g, 1.28 mmol) wurden in 5 mL THF gelöst. Die rot-braune Lösung wurde für 15 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Das gesamte Lösungsmittel wurde abgezogen und ein ockerfarbenes Pulver blieb zurück. Dieses wurde unter Hochvakuum (40-50 °C, 1 Torr, 10 Min.) getrocknet. Das Produkt wurde dann zweimal mit je 3 mL Pentan gewaschen und erneut unter Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 10 Min.) getrocknet. Das Produkt ist ein gelbes Pulver (0.81 g, 83 %). Kristalle für die Röntgenstruktur-Analyse wurden aus einer konzentrierten THF-Lösung erhalten.

Schmp.: 185 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$  ( $M = 1532.46$ ): C, 54.86; H, 6.05. Gefunden: C, 54.59; H, 5.86.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  -0.21 (s, 18 H,  $\text{SiMe}_3$ ), 6.89-7.01 (m, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 7.42 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.3$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 12.4$  Hz, 16 H, *o*-Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  4.7 (s,  $\text{SiMe}_3$ ), 53.9 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 197.7$  Hz, PCP), 126.8 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 5.6$  Hz, *m*-Ph), 127.0 (s, *p*-Ph), 131.7 (t,  $^2J_{\text{P-C}} = 5.4$  Hz, *o*-Ph), 147.1 (AXX'-Spinsystem, *ipso*-Ph).  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz,  $\text{THF-}d_8$ ):  $\delta$  -5.37 (s, PCP).

#### Synthese von $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ba}\cdot(\text{THF})_3$ :

Dibenzyl-Barium (0.28 g, 0.88 mmol) und  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (0.585 g, 0.80 mmol) wurden in 6 mL THF gelöst. Nachdem die orange Lösung 30 Min. lang gerührt wurde, wurde das gesamte Lösungsmittel abgezogen. Der rot-orange Schaum wurde zweimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und unter Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 10 Min.) getrocknet. Das Produkt ist ein ockerfarbenes Pulver (0.75 g, 87 %). Langsames Abkühlen einer konzentrierten THF-Lösung auf -28 °C führte zur Bildung von farblosen Kristallen.

Schmp.: 209 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{61}\text{H}_{78}\text{BaN}_2\text{O}_3\text{P}_2$  ( $M = 1086.60$ ): C, 67.43; H, 7.24. Gefunden: C, 67.02; H, 6.99.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.03 (brs, 12 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.05 (brs, 12 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 4.05 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$  Hz, 4 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.89 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz, 2 H, *p*-DIPP), 6.97-7.02 (brs, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 7.11 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$  Hz, 4 H, *m*-DIPP), 7.79 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{P-H}} = 11.3$  Hz, 8 H, *o*-Ph).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  24.8 (brs, *iPr*), 25.5 (s, *iPr*) 74.4 (t,  $^1J_{\text{P-C}} = 157.1$  Hz, PCP), 118.6 (s, *p*-DIPP), 123.5 (s, *m*-DIPP) 127.0 (t,  $^4J_{\text{P-C}} = 5.3$  Hz, *m*-Ph), 127.5 (s, *p*-Ph), 131.8 (t,  $^3J_{\text{P-C}} = 4.5$  Hz, *o*-Ph), 144.1



(m, AXX'-Spinsystem, *ipso*-Ph), 144.8 (t,  $^3J_{P-C} = 3.4$  Hz, *o*-DIPP), 150.9 (brs, *ipso*-DIPP).  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ -3.76 (s, PCP).

### Synthese von $[(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O}]_2\text{Ba}_2\cdot\text{THF}$ :

Die Zugabe einer Lösung von Cyclohexylisocyanat in Benzol (58.0 mg einer 10 Gew.-%igen Lösung, 46.3  $\mu\text{mol}$ ) zu einer roten Lösung von  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot(\text{THF})_3$  (49.8 mg, 45.8  $\mu\text{mol}$ ) in 0.5 mL Benzol verursachte eine sofortige Farbveränderung zu orange. Während der Reaktion bildeten sich einheitliche, wohldefinierte, farblose Kristalle, die nach 1 Tag isoliert wurden: 54 mg, 57 %.

Da der Komplex in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln völlig unlöslich ist, konnte er nicht durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Schmp.: 189–190 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{116}\text{H}_{138}\text{Ba}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_4$  ( $M = 2063.01$ ): C, 67.54; H, 6.74. Gefunden: C, 67.44; H, 6.84.

## 5.8 Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Aktuelle Übersichtsartikel: (a) Hanusa, T. P. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329. (b) Westerhausen, M. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3063; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2975. (c) Alexander, J. S., Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2761. (d) Westerhausen, M.; Gärtner, M.; Fischer, R.; Langer, J. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1994; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1950.
- <sup>2</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- <sup>3</sup> (a) Hubert-Pfalzgraf, L.G. *New J. Chem.* **1987**, *11*, 663. (b) Bradley, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317. (c) Hubert-Pfalzgraf, L. G. *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 627. (d) Herrmann, W. A.; Huber, N. W.; Priermeier, T. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 102.
- <sup>4</sup> Hanusa, T. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2559.
- <sup>5</sup> (a) Westerhausen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157. (b) Westerhausen, M. *Dalton Trans.* **2006**, 4755.
- <sup>6</sup> Harder, S.; Lutz, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 225.
- <sup>7</sup> Green, D. C.; Englich, U.; Ruhlandt-Senge, K. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 365; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 354.
- <sup>8</sup> Izod, K.; Liddle, S. T.; Clegg, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7534.
- <sup>9</sup> Ahmed, S. A.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. *Organometallics* **2006**, *25*, 394.
- <sup>10</sup> Fraser, R. R.; Mansour, T. S.; Savard, S. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3232.
- <sup>11</sup> Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676.
- <sup>12</sup> Panda, T. K.; Zulys, A.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5078.
- <sup>13</sup> Harder, S. *Organometallics* **2002**, *21*, 3782.
- <sup>14</sup> Weeber, A.; Harder, S.; Brintzinger, H.-H.; Knoll, K. *Organometallics* **2000**, *19*, 1325.
- <sup>15</sup> Aktuelle Review-Artikel über Metall-Carben-Komplexe mit  $\text{R}-\text{N}=\text{P}-\text{C}-\text{P}=\text{N}-\text{R}$ -Liganden: (a) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 158. (b) Jones, N. D.; Cavell, R. G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5485.

- <sup>16</sup> Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, 26, 2144.
- <sup>17</sup> Eaborn, C.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2467.
- <sup>18</sup> Cantat, T.; Jaroschik, F.; Nief, F.; Ricard, L.; Mézailles, N.; Le Floch, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5178.
- <sup>19</sup> Cavell, R.G.; Kamalesh Babu, R. P.; Kasani, A.; McDonald, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5805.
- <sup>20</sup> Orzechowski, L.; Jansen, G.; Lutz, M.; Harder, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 2958-2964.
- <sup>21</sup> Kasani, A.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1580; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 1483.
- <sup>22</sup> Ong, C. M.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2939.
- <sup>23</sup> Leung, W. P.; Wang, Z.-X.; Li, H. W.; Mak, T. C. W. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2569; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2501.
- <sup>24</sup> Aparna, K.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 726.
- <sup>25</sup> Kasani, A.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, 18, 4241.
- <sup>26</sup> Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Decker, S. A.; Klobukowski, M.; Cavell, R. G. *Organometallics* **1999**, 18, 4226 - 4229.
- <sup>27</sup> Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Chem. Commun.* **2000**, 481 - 482.
- <sup>28</sup> Hull, K. L.; Noll, B. C.; Henderson, K. W. *Organometallics* **2006**, 25, 4072 - 4074.
- <sup>29</sup> Appel, R.; Ruppert, I. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1974**, 406, 131.
- <sup>30</sup> Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Brés, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247.
- <sup>31</sup> Vaartstra, B. A.; Huffman, J. C.; Streib, W. E.; Caulton, K. G. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 121.

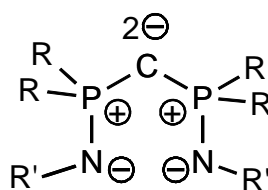
# 6. Kapitel

## Methandiid-Komplexe der schweren Alkalimetalle

### 6.1 Einleitung

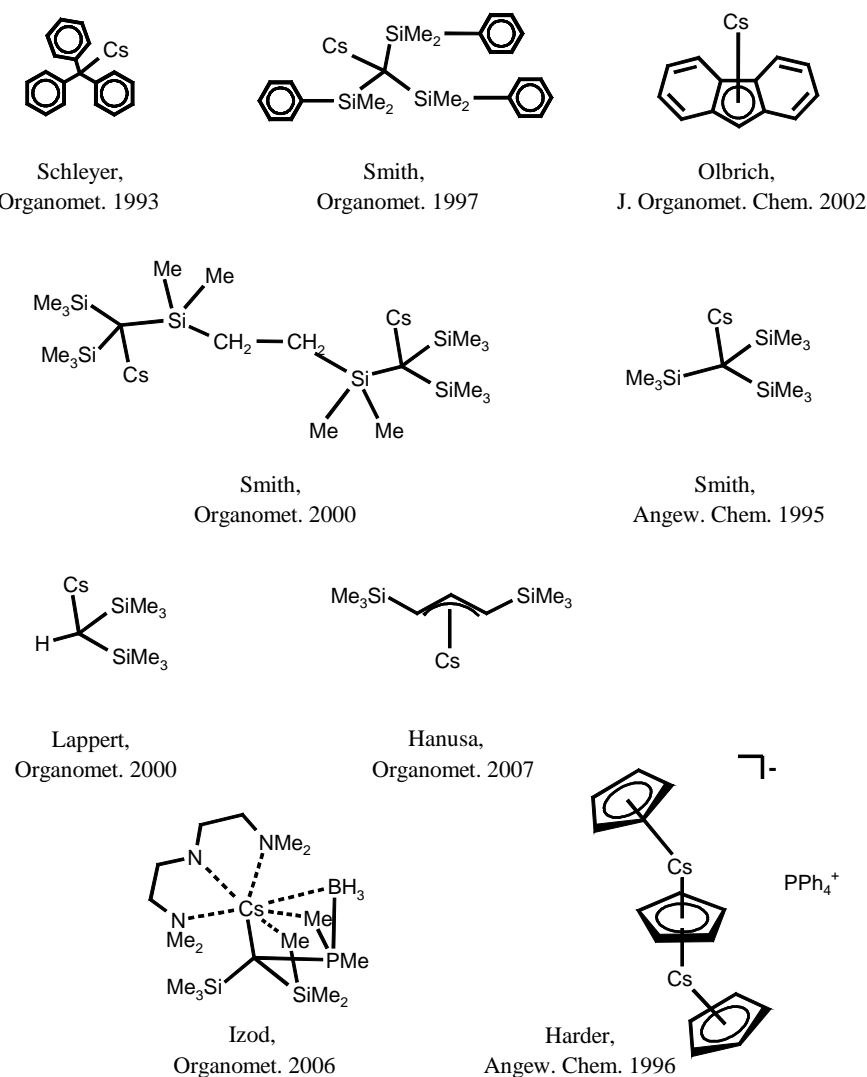
Die Bindung zwischen einem Kohlenstoffatom und dem stark elektropositiven Alkalimetall Lithium ist mit einem Anteil von 80% hoch ionisch.<sup>1</sup> Aufgrund dessen war die Synthese von geminalen Organodilithium-Verbindungen ( $R_2CLi_2$ ) immer eine große Herausforderung. Solche geminalen Dilithium-Verbindungen sollten als Methandiide  $[R_2C^{2-}(Li^+)_2]$  angesehen werden. Die hoch reaktiven Spezies mit doppelten nukleophilen Eigenschaften besitzen ein hohes synthetisches Potential.<sup>2</sup> Der einfachste Prototyp  $H_2CLi_2$  ist bereits durch frühe Arbeiten von Wittig, West und Ziegler bekannt.<sup>3</sup>  $H_2CLi_2$  weist eine hohe Reaktivität und eine polymere Salzstruktur auf, die für die totale Unlöslichkeit verantwortlich ist.<sup>4</sup> Deshalb wurden Untersuchungen unternommen weniger reaktive und lösliche Komplexe zu synthetisieren. Bisher sind nur wenige gut charakterisierte geminale Organodilithium-Verbindungen bekannt.<sup>5</sup>

Cavell *et al.* und Stephan *et al.* veröffentlichten 1999 zeitgleich die Struktur eines dimeren Dilithio-Komplexes  $[(Me_3Si-N=PPh_2)_2CLi_2]_2$ .<sup>5b,c</sup> Die Struktur zeigt, dass die dianionischen Kohlenstoffatome eine quadratische Ebene verbrücken, welche von den vier Li-Kationen aufgespannt wird. Theoretische Studien von verschiedenen unabhängigen Arbeitsgruppen haben gezeigt, dass die Ladungsverteilung in Bis(phosphoranimino)methandiid-Komplexen annähernd der dipolaren mesomeren Grenzformel (**1**) entspricht (siehe auch Kap. 2.2.3).<sup>5f,6</sup>



**1**

Folglich wird die zweifach negative Ladung auf dem Kohlenstoff nicht durch Resonanz sondern durch anziehende elektrostatische Wechselwirkungen mit den benachbarten Phosphonium-Einheiten stabilisiert. Obwohl die Synthese der ionischeren und reaktiveren schweren Homologen eine noch größere Herausforderung darstellt, konnte durch die Verwendung des Ligand  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  der erste geminale Organodinatrium-Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CNa}_2]_2$  durch Henderson *et al.* isoliert werden. Der Komplex kristallisiert isomorph zu  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$ .<sup>7</sup> Versuche die analoge Dikalium-Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CK}_2]_2$  zu isolieren, waren aufgrund deren extrem hoher Reaktivität erfolglos.<sup>8</sup> NMR-Untersuchungen zeigten, dass sich diese Spezies sehr schnell zersetzt und das Lösungsmittel Benzol deprotoniert. Die gemischten heterometallischen Komplexe  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiK}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CNaK}]_2$  konnten isoliert werden.<sup>8</sup>



**Abb. 6.1:** Strukturen von Verbindungen mit Cs-C-Bindung, von denen eine Kristallstruktur bekannt ist.<sup>9</sup>

Generell ist über Cäsiumorganyle nur wenig bekannt. Insbesondere strukturelle Informationen sind sehr rar. Eine Suche in den Datenbanken SciFinder, Beilstein und der CCDB (Cambridge Crystallographic Database) zeigt, dass gerade mal neun Kristallstrukturen veröffentlicht sind, die eine Cs–C-Bindung aufweisen (Abb. 6.1). Aus diesem Grund wäre die Struktur einer Spezies bei der zwei Cs-Atome an ein Kohlenstoffatom koordinieren sehr interessant.

Wie in Kap. 5 bereits beschrieben ermöglichte das Ligandsystem  $(\text{R}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  die Isolierung von Carben-Komplexen mit dem größten und reaktivsten Erdalkalimetall Barium.<sup>10</sup> Somit stellen sich die folgenden Fragen:

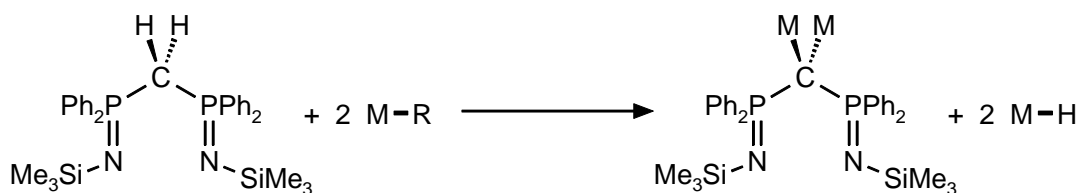
1. Ist es auch möglich Komplexe mit einem geminal dimetallierten Kohlenstoffatom mit den schweren Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Cäsium zu synthetisieren?
2. Passen zwei der sehr großen Cäsium-Kationen an ein Kohlenstoffatom?

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den Synthesemöglichkeiten und der Stabilität solcher Komplexe.

## 6.2 Strategie zur Synthese von geminalen dimetallierten Verbindungen mit Alkalimetallen

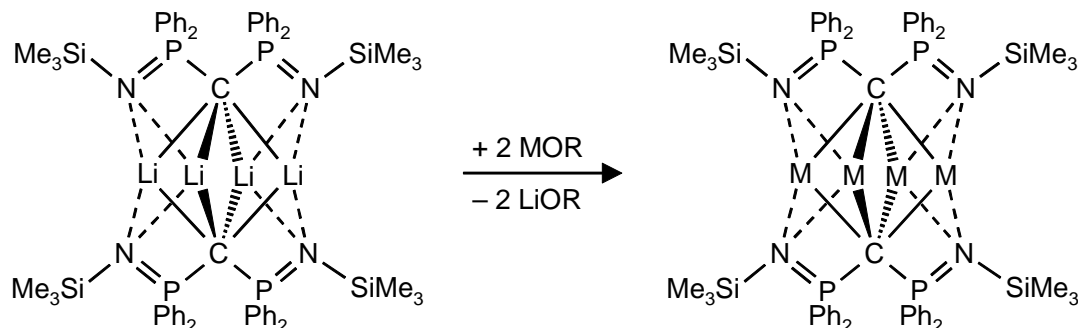
Zur Synthese von Verbindungen mit geminalen zweifach metallierten Kohlenstoffatomen sind zwei Strategien vorstellbar:

1. Der Ligand  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  kann direkt durch eine starke Metallbase metalliert werden. Das Alkalimetallorganyl muss dabei so basisch sein, dass auch noch das zweite Proton abstrahiert werden kann.



**Schema 6.1:** Direkte Metallierung des Liganden. Mit M = schweres Alkalimetall und R = organischer Rest.

2. Die Lithiumatome im gut zugänglichen  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  werden bei der Reaktion mit einem Metallalkoxid der schweren Alkalimetalle durch die schwereren Alkalimetallatome ersetzt.



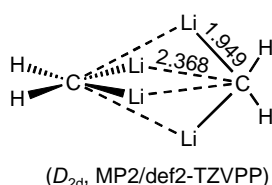
**Schema 6.2:** Metallaustausch durch Reaktion mit einem Alkalimetallalkoxid. Mit M = schweres Alkalimetall und R = organischer Rest.

Die zuletzt genannte Superbase-Methode (Lochmann-Schlosser-Superbase) beruht auf dem HSAB-Prinzip (Hard-Soft-Acid-Base-principle). Nach diesem Prinzip strebt das härtere Kation  $\text{Li}^+$  Wechselwirkungen mit dem härteren Anion  $\text{RO}^-$  an, wobei das weichere schwere Alkalimetall  $\text{M}^+$  bevorzugt an das Carbanion  $\text{R}_2\text{C}^{2-}$  bindet.<sup>11</sup> Wie Henderson *et al.* berichteten führte die Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  mit einem Überschuss an  $\text{NaOtBu}$  oder  $\text{KOtBu}$  lediglich zum Austausch eines Lithiumatoms.<sup>8</sup> Die schweren Alkalimetalle in den gemischt metallierten Dimeren  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiNa}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiK}]_2$  sind an das zentrale Kohlenstoffatom nur sehr schwach im Fall des Li/Na-Dimers und gar nicht im Fall des K/Li-Dimers gebunden. Im Gegensatz dazu sind die Li–C-Bindungen sehr kurz und sehr stark. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass das zweite Li-Atom nicht ausgetauscht wird. Die in diesem Fall bevorzugte Bildung einer Li–C-Bindung, kann auf die elektrostatisch favorisierte Kombination des kleinsten Kations ( $\text{Li}^+$ ) mit dem höchstgeladenen Anion ( $\text{R}_2\text{C}^{2-}$ ) zurückgeführt werden. Jedes Alkalimetall weist je zwei Kontakte zu den Stickstoffatomen der Imino-Substituenten auf.

### 6.3 DFT-Studien zur Struktur und Stabilität von geminalen dimetallierten Verbindungen mit Alkalimetallen

Um mehr über die Strukturen und Stabilitäten von dimetalliertem Kohlenstoffatomen mit den schweren Alkalimetallen zu erfahren, wurden von Herrn Prof. Dr. G. Jansen DFT-

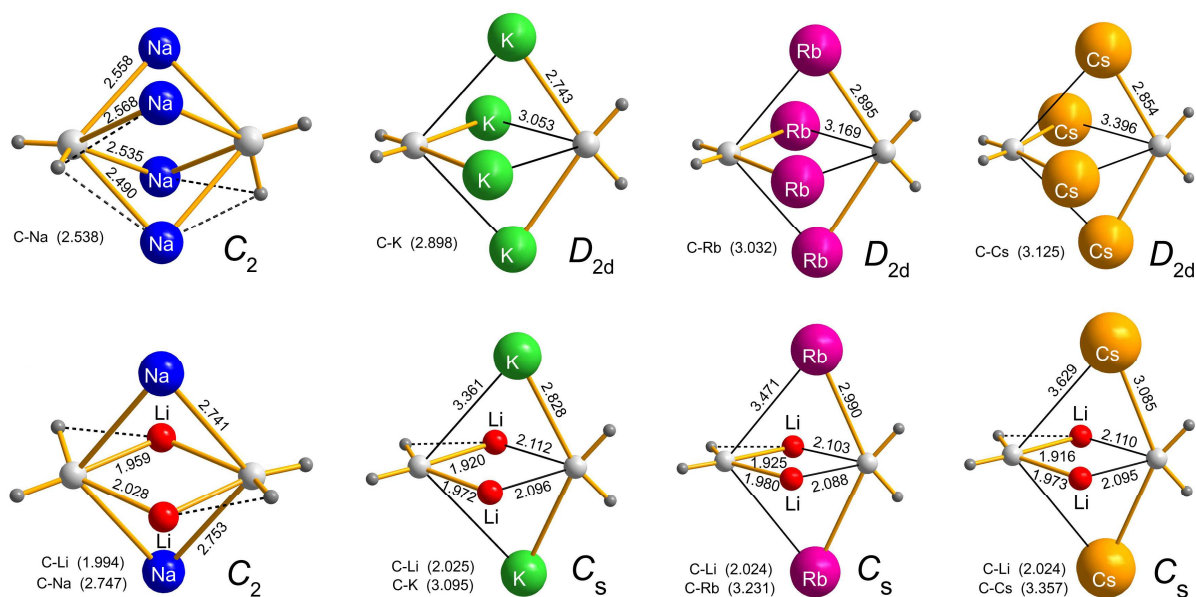
Berechnungen zu kleinen dimeren Modellsystemen  $[\text{H}_2\text{CM}_2]_2$  durchgeführt. Am Lithium-Dimer  $[\text{H}_2\text{CLi}_2]_2$  bestand bereits beträchtliches Interesse, gerade auch in Bezug auf theoretische Rechnungen.<sup>12</sup> Der Grund dafür liegt darin, dass das Aggregat  $[\text{H}_2\text{CLi}_2]_2$  aus zwei planaren  $\text{H}_2\text{CLi}_2$ -Molekülen besteht (**2**). Jede dieser  $\text{H}_2\text{CLi}_2$ -Moleküle wiederum stellt eine Einheit dar, die ein planares tetrakoordiniertes Kohlenstoffatom beinhaltet.



## 2

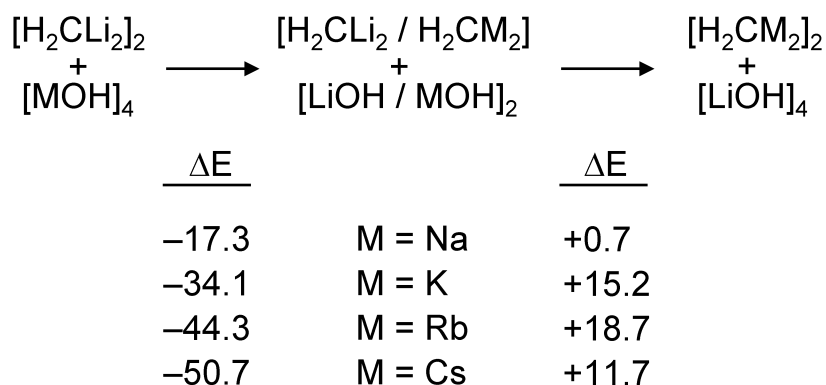
Außer  $[\text{H}_2\text{CNa}_2]_2$  zeigen alle analogen Verbindungen mit den schweren Alkalimetallen ähnliche  $D_{2d}$ -symmetrische Minima wie  $[\text{H}_2\text{CLi}_2]_2$  (Abb. 6.2). Für das Dimer  $[\text{H}_2\text{CNa}_2]_2$  hingegen wurde eine Struktur mit nahezu identischen Na-C-Abständen bestimmt (dieses Minimum ist allerdings nur um  $0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  stabiler als das  $D_{2d}$ -symmetrische Minimum und aufgrund der agostischen  $\text{Na} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen bevorzugt). Die potential-energetische Oberfläche für dimere  $\text{H}_2\text{CLi}_2/\text{H}_2\text{CM}_2$ -Verbindungen ist allerdings etwas komplizierter (siehe Anhang). Diese Dimere können auch als ineinander greifende planare  $\text{H}_2\text{CLi}_2$ - und  $\text{H}_2\text{CM}_2$ -Einheiten betrachtet werden.

Die Li-C-Bindungen zwischen den Einheiten sind im Vergleich zu  $[\text{H}_2\text{CLi}_2]_2$  nur wenig verlängert. Eine Ausnahme bildet hier das  $\text{H}_2\text{CLi}_2/\text{H}_2\text{CNa}_2$ -Dimer. In dieser Struktur verbrücken die  $\text{R}_2\text{C}^{2-}$ -Ionen die Metalle fast symmetrisch. In allen Fällen wird das  $\text{R}_2\text{C}^{2-}$ -Ion der  $\text{H}_2\text{CLi}_2$ -Einheit gekippt, um eine stabilisierende agostische  $\text{Li} \cdots \text{HC}$ -Wechselwirkung zu ermöglichen. Die durchschnittlichen Li-C-Bindungslängen in den gemischt metallischen Verbindungen sind bemerkenswert kürzer als der Abstand von  $2.169 \text{ Å}$  in  $[\text{H}_2\text{CLi}_2]_2$  (**2**). Auf der anderen Seite sind die durchschnittlichen M-C-Abstände sehr viel länger als in den homometallischen Dimeren  $[\text{H}_2\text{CM}_2]_2$ . Das bedeutet, dass die Li-C-Bindungen auf Kosten der M-C-Bindungen gestärkt werden. Dies stimmt auch mit den Kristallstrukturen von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiNa}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiK}]_2$  überein (siehe oben).



**Abb. 6.2:** Optimierte Strukturen für die homometallischen Dimere  $[\text{H}_2\text{CM}_2]_2$  und heterometallischen Verbindungen  $[\text{H}_2\text{CLi}_2/\text{H}_2\text{CM}_2]$  (MP2/def2-TVZPP). C-M-Abstände in Å (Mittelwerte in Klammern), agostische M...HC-Wechselwirkung mit gestrichelten Linien dargestellt. Alle Strukturen, außer  $[\text{H}_2\text{CLi}_2/\text{H}_2\text{CNa}_2]$  und  $[\text{H}_2\text{CLi}_2/\text{H}_2\text{CK}_2]$ , die Sattelpunkte erster Ordnung sind (siehe Anhang A3), sind lokale Minima.

Der Austausch von nur einem Li-Ion in  $[\text{H}_2\text{CLi}_2]_2$  durch die schweren Alkalimetalle ist in allen Fällen gegenüber dem vollständigen Austausch energetisch begünstigt (Schema 6.3). Der Austausch des zweiten Li-Ions ist in allen Fällen endotherm. Nur im Fall des Natriums wird für den zweiten Austausch eine in etwa thermoneutrale Reaktion beobachtet. Die höhere Stabilität der heterometallischen Verbindungen ist wahrscheinlich auf die Stärkung der Li-C-Bindung bei gleichzeitiger Schwächung der M-C-Bindung zurückzuführen. Berechnungen für die heterometallischen Dimere  $\text{H}_3\text{CLi}/\text{H}_3\text{CM}$  und  $\text{HOLi}/\text{H}_3\text{CM}$  führen zu ähnlichen aber nicht so ausgeprägten Schlussfolgerungen.<sup>11c</sup>



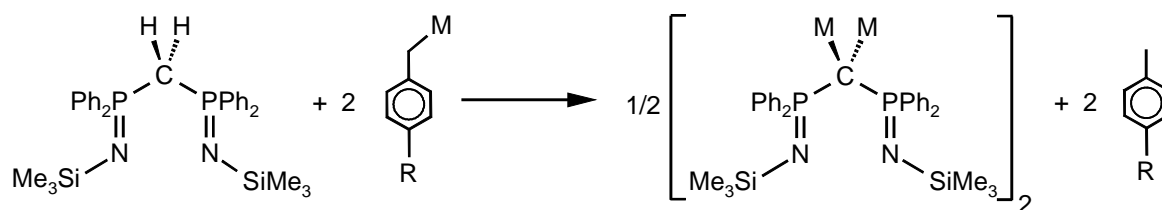
**Schema 6.3:** Energien ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) für den Metallaustausch (berechnet mit ab initio-Methoden, MP2/def2-TVZPP).



## 6.4 Synthese und Struktur von Methandiid-Komplexen der schweren Alkalimetalle

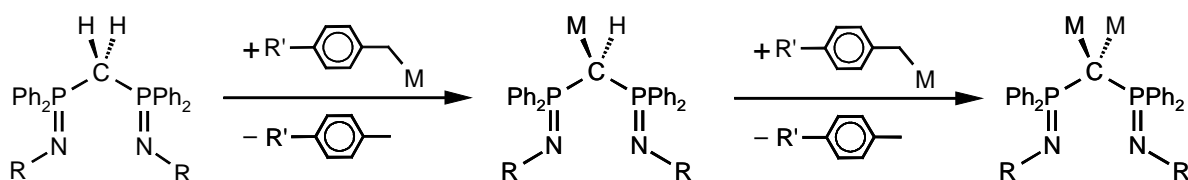
Wie aus Kap. 6.3 hervorgeht stellen die heterometallischen Dimere ( $\text{H}_2\text{CLi}_2/\text{H}_2\text{CM}_2$ ) in der Metathese-Reaktion die stabileren Spezies dar (Schema 6.3). Deshalb wurde für die Synthese der Bis(phosphoranimino)methandiid-Komplexe die direkte Metallierung gewählt. Zur Deprotonierung des Liganden  $(\text{R}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  wurden Benzylmetall-Reagenzien verwendet. Diese sind weniger reaktiv als Alkylverbindungen, besser zu handhaben und die Komplikationen durch die Deprotonierung von Lösungsmitteln ist geringer. Wie in der Chemie der Erdalkalimetalle gezeigt wurde (Kap. 2-5), sind diese Reagenzien basisch genug um den Liganden zweimal zu deprotonieren.

Durch Beobachtung der Reaktion im NMR konnte gezeigt werden, dass  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  durch die Reaktion mit einem leichten Überschuss an Benzylalkalimetall-Reagenz in allen Fällen zweifach deprotoniert wurde (Schema 6.4).



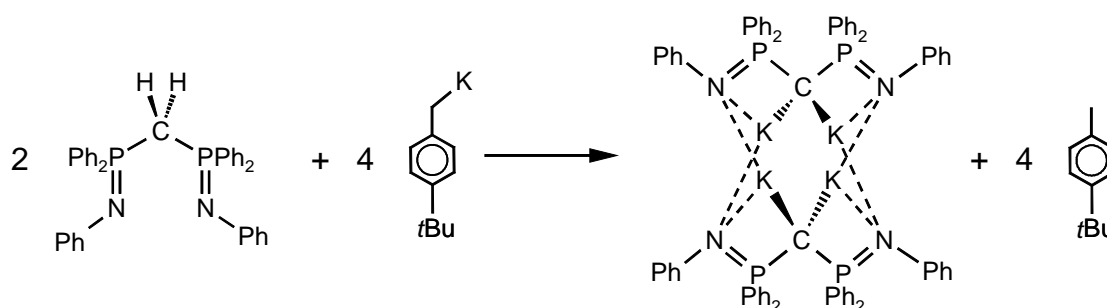
**Schema 6.4:** Reaktion des Liganden mit Benzylalkalimetall-Reagenzien (M: K, R: *t*Bu, M: Rb, Cs, R: H).

Es konnten allerdings keine Produkte kristallisiert werden. Ähnliche Experimente mit leicht abgewandelten Liganden, bei denen die Substituenten am Stickstoffatom ausgetauscht wurden ( $2\text{-}i\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $4\text{-}i\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $4\text{-}n\text{Bu}-\text{C}_6\text{H}_4$ -,  $4\text{-}i\text{Pr}-\text{C}_6\text{H}_4$ - und  $2,6\text{-}i\text{Pr}-\text{C}_6\text{H}_4$ -), führten ebenfalls nicht zur Kristallisation von Produkten. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum konnte jedoch nach Zugabe von einem Äquiv. Benzylalkalimetall-Reagenz immer die Bildung des monodeprotonierten Produktes verfolgt werden. Nach Zugabe eines weiteren Äquiv. an Benzylalkalimetall-Verbindung wurde dann das Verschwinden des charakteristischen CH-Protons im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum beobachtet (Schema 6.5). Eine zweite Deprotonierung des  $2,6\text{-}i\text{Pr}-\text{C}_6\text{H}_4$ -substituierten Liganden scheint auch nach längeren Reaktionszeiten und bei erhöhten Temperaturen im Falle von Cäsium, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, nicht möglich zu sein.



**Schema 6.5:** Schrittweise Deprotonierung der Liganden mit den Benzyl-Alkalimetall-Reagenzien. (R: 2-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-*n*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,6-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; M: K, R': *t*Bu; M: Rb, Cs, R': H)

Der Ligand mit einfachen Phenyl-Substituenten an den Stickstoffatomen ermöglichte dann die Isolierung eines kristallinen Produktes. Die Zugabe von (Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> zu einer Suspension von zwei Äquiv. *p-t*Bu-Benzylkalium in Benzol führte nach Bildung einer orangenen Suspension zum sofortigen Ausfallen eines gelben Produktes [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (Schema 6.6).



**Schema 6.6:** Synthese von [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

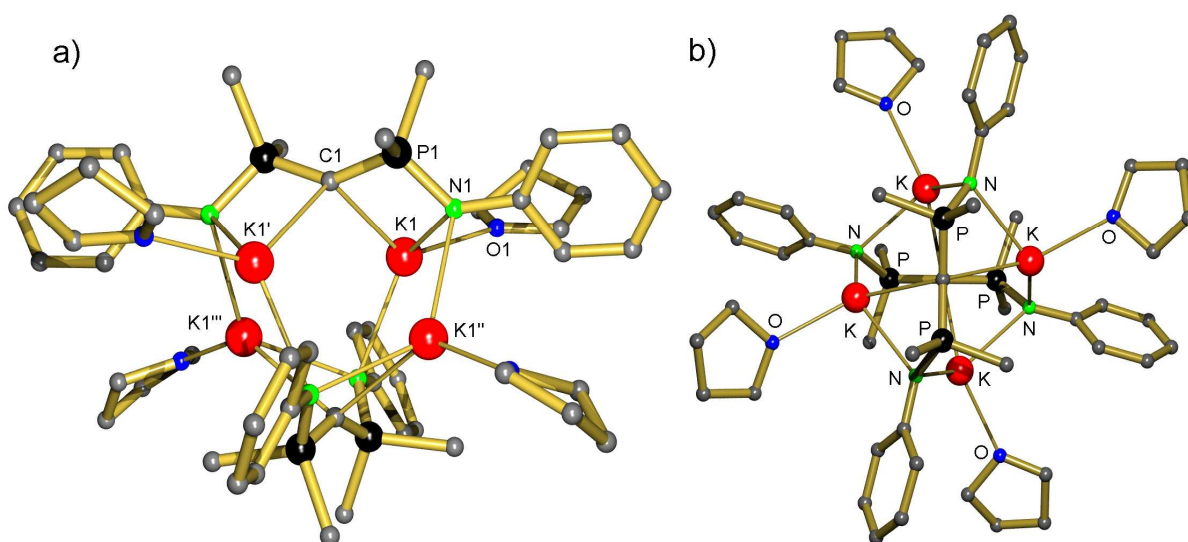
Nachdem das isolierte gelbe Pulver bei Raumtemperatur in THF aufgenommen wurde bildeten sich sofort gelbe Kristalle von [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub>. Der Komplex muss also wenigstens für kurze Zeit in THF stabil sein. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Hendersons *et al.* Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigten NMR-Untersuchungen, das (Me<sub>3</sub>Si-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub> bereits Benzol deprotoniert und deshalb nicht isoliert werden konnte.<sup>8</sup>

Die Kristallstruktur von [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub> zeigt ein hochsymmetrisches dimeres Aggregat (*S*<sub>4</sub>-Symmetrie, Abb. 6.3, Tabelle 6.1). Die vier K<sup>+</sup>-Ionen verbrücken die beiden dianionischen Liganden. Obwohl die vier Metallionen in [(Me<sub>3</sub>Si-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [(Me<sub>3</sub>Si-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CNa<sub>2</sub>]<sub>2</sub> koplanar sind und annähernd gleiche Abstände zum gebundenen zentralen Kohlenstoffatom zeigen, bindet das Carbenkohlenstoffatom in [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub> nur zwei K<sup>+</sup>-Ionen. Die K-C-Bindung ist mit 2.910(3) Å kürzer als die in Allyl- oder Benzylkalium-Komplexen (2.93-3.35 Å).<sup>13</sup> Die anderen beiden K<sup>+</sup>-Ionen liegen außerhalb des Bindungsbereichs (3.927(5) Å).

Anscheinend ist  $K^+$  zu groß um die Bindung aller vier Ionen an ein Kohlenstoffzentrum zu ermöglichen. Die beiden  $(Ph-N=PPh_2)_2CK_2$ -Einheiten werden durch N–K-Wechselwirkungen zusammengehalten (Abb. 6.3a). Durch den ungewöhnlich großen P–C–P-Winkel von  $142.1(1)^\circ$  werden diese intermolekularen Interaktionen ermöglicht. Die Koordinationssphäre von  $K^+$  wird durch Koordination von THF und  $K \cdots PhP-\pi$ -Wechselwirkungen ( $K-C$ :  $3.568(3) - 3.613(3) \text{ \AA}$ ) vervollständigt.

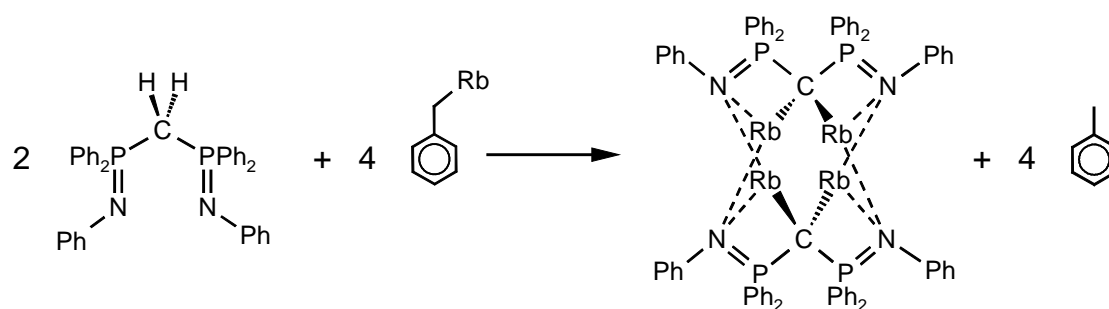
**Tabelle 6.1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) für  $[(Ph-N=PPh_2)_2CK_2]_2 \cdot (THF)_4$ .

K1–C1	2.910(3)	K1–N1	2.810(3)	P1–C1–P2	142.1(1)
K1–O1	2.627(4)	K1''–N1	2.773(3)	K1–C1–K1'	117.3(1)
K1–C2''	3.568(4)	P1–C1	1.648(2)		
K1–C3''	3.613(5)	P1–N1	1.632(2)		



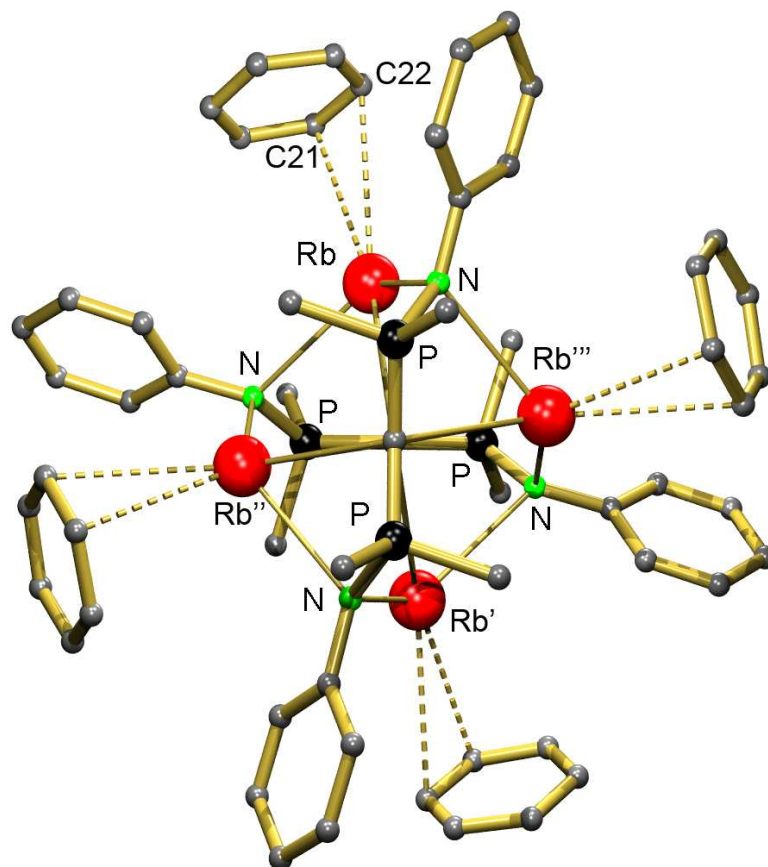
**Abb. 6.3:** Kristallstruktur von  $[(Ph-N=PPh_2)_2CK_2]_2 \cdot (THF)_4$ . a) Ansicht senkrecht zur  $S_4$ -Achse, b) Ansicht entlang der  $S_4$ -Achse. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und nur die  $C_{ipso}$ -Atome der  $Ph_2P$ -Einheiten gezeigt.

Im folgenden wurde versucht durch eine ähnliche Synthese die analoge Dirubidium-Verbindung zu isolieren. Die Reaktion von  $(Ph-N=PPh_2)_2CH_2$  mit einem Äquiv. Benzylrubidium in  $C_6D_6$  führte zu einer orangenen Lösung von  $(Ph-N=PPh_2)_2CHRb$ . Diese Verbindung konnte mit Hilfe von NMR-Spektroskopie ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{31}P$ ) charakterisiert werden. Nach Zugabe eines weiteren Äquiv. Benzylrubidiums zu einer Benzol-Lösung von  $(Ph-N=PPh_2)_2CHRb$  erhielt man eine rot-orange Suspension. Bei dem pulvrigen Feststoff handelte es sich um reines  $(Ph-N=PPh_2)_2CRb_2$ .



**Schema 6.7:** Synthese von  $[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CRb}_2]_2$ .

Durch Abkühlen der Mutterlauge auf 7 °C konnten große orange Kristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur von  $[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CRb}_2]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_4$  (Abb. 6.4, Tabelle 6.2) zeigt ein ähnlich hochsymmetrisches Aggregat wie  $[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CK}_2]_2 \cdot (\text{THF})_4$  (Abb. 6.3).



**Abb. 6.4:** Kristallstruktur von  $[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CRb}_2]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_4$ . Ansicht entlang der  $S_4$ -Achse. Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen und nur die  $\text{C}_{\text{ipso}}$ -Atome der  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Einheiten gezeigt.

In diesem Dimer weist das zentrale Kohlenstoffatom wieder nur Bindungen zu zwei  $\text{Rb}^+$ -Ionen (3.047(3) Å) auf. Die Abstände zu den anderen beiden  $\text{Rb}$ -Ionen liegen mit 4.197(5) Å außerhalb des Bindungsbereichs. Die  $\text{Rb}-\text{C}$ -Bindungen sind mit 3.047(3) Å kürzer als die in

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>CRb (3.291(7) Å) und in Ph<sub>2</sub>CHRb (3.063(3) Å).<sup>14</sup> Erneut wird das Dimer nur durch Rb–N-Wechselwirkungen zusammengehalten. Der P–C–P-Winkel (144.4(1)°) wird im Vergleich zu [(Ph–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub> (142.1(1)°) noch mal vergrößert, was auf die enorme Größe des Rb<sup>+</sup>-Ions zurückzuführen ist. In [(Ph–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub> wird die Koordinationssphäre des Metalls durch η<sup>2</sup>-gebundene Benzol-Liganden und Rb...PhP-π-Wechselwirkungen (Rb–C: 3.520(3) – 3.608(4) Å) abgesättigt.

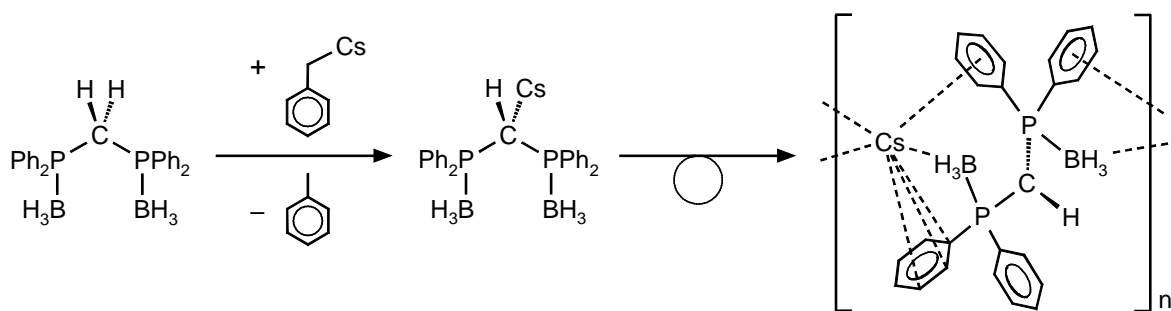
**Tabelle 6.2:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für [(Ph–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.

Rb–C1	3.047(3)	Rb–C21	3.291(5)	P1–C1	1.648(2)
Rb–C8	3.520(4)	Rb–C22	3.373(5)	P1–N1	1.626(3)
Rb–C13	3.608(4)	Rb–N1	2.951(3)	P1–C1–P2	144.4(1)
		Rb''–N1	2.895(3)	Rb–C1–Rb'	119.2(1)

In den beiden Komplexen, [(Ph–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub> und [(Ph–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>, ist das zentrale Kohlenstoffatom leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die P–C–P- und die M–C–M-Ebenen stehen nahezu senkrecht zueinander (Abb. 6.3b, Abb. 6.4). Dies stimmt nicht mit den berechneten Minima für die Strukturen für [H<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [H<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub> überein, in denen die H<sub>2</sub>CM<sub>2</sub>-Einheiten ineinander greifen (Abb. 6.2). Die verbrückenden N–M-Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen sind für diesen Unterschied verantwortlich.

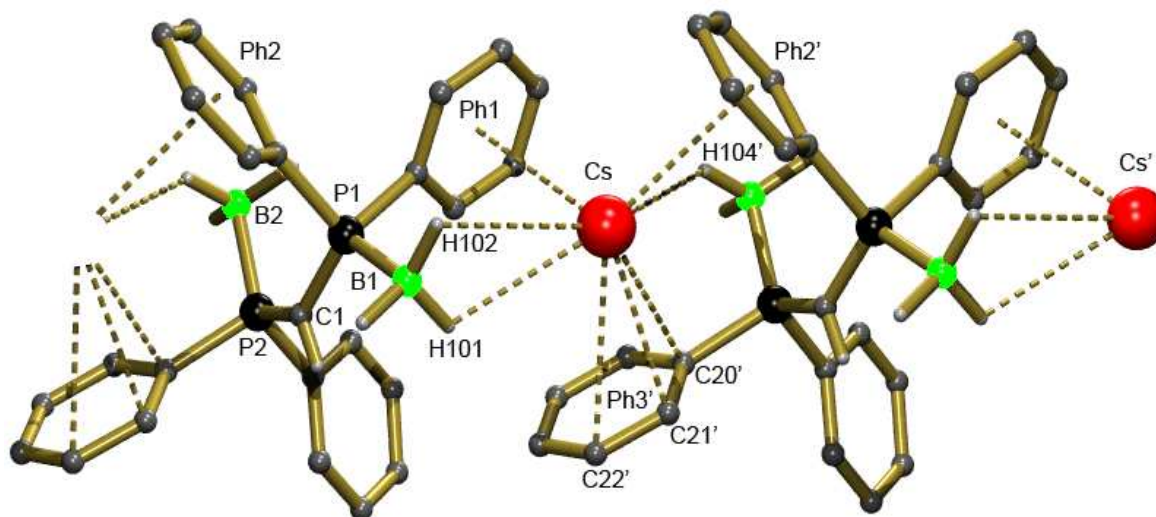
Die Isolierung einer analogen Dicäsiumverbindung erwies sich als schwierig. Obwohl die zweifache Deprotonierung der verschiedenen Liganden (R–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> durch Benzylcäsium im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum verfolgt werden konnte (Schema 6.5), war es nicht möglich ein Produkt zu kristallisieren bzw. eine Kristallstruktur zu lösen. Nach der Reaktion von (Ph–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> mit zwei Äquiv. Benzylcäsium in THF kristallisieren aus der Reaktionslösung rote Kristalle. Es wurden mehrere Röntgenstrukturmessungen durchgeführt. Aufgrund von Verzwillingung war es leider nicht möglich die Struktur zu lösen.

Neben den Bis(phosphoranimino)methan-Liganden wurden auch Experimente zur zweifachen Deprotonierung des Bis(boranophosphoran)methan-Liganden (H<sub>3</sub>B–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> mit Benzylcäsium durchgeführt. Monodeprotonierung wurde durch die Reaktion von äquimolaren Mengen an Ligand und der Cäsiumbase erreicht (Schema 6.8). Das Produkt (H<sub>3</sub>B–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H)CCs kristallisiert aus einer warmen Benzol-Lösung aus.



**Schema 6.8:** Synthese von  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2(\text{H})\text{CCs}$ .

Die Kristallstruktur (Abb. 6.5, Tabelle 6.3) zeigt ein Koordinationspolymer. Ein Cäsiumion verbrückt jeweils zwei Liganden, sodass eine Kette entsteht.  $\text{Cs}^+$  weist Kontakte mit Wasserstoffatomen der  $\text{BH}_3$ -Gruppen und  $\text{Cs}\cdots\text{PhP}-\pi$ -Wechselwirkungen auf. Die  $\text{Cs1}-\text{Ph}_{\text{Zenter}}$ -Abstände für Ph1 und Ph2' liegen mit 3.327(3) bzw. 3.367(2) Å in einem ähnlichen Bereich wie in  $[\text{Ph}_3\text{CCs}\cdot\text{PMDTA}]_n$  (3.333(4) Å) und  $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CCs}$  (3.280(6) Å).<sup>9a,b</sup> Bisher wurde von  $\text{M}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Abständen in einer Größenordnung von 3.347(7) – 3.864(2) Å berichtet.<sup>9a-b,d-e,15</sup> Damit fällt auch der  $\text{Cs1}-\text{C22}'$ -Kontakt (3.843(3) Å) in diesen Bereich, sodass  $\text{Ph3}'$   $\eta^3$ -gebunden ist ( $\text{Cs1}-\text{C20}'$ : 3.650(2) Å;  $\text{Cs1}-\text{C21}'$ : 3.463(2) Å).



**Abb. 6.5:** Kristallstruktur von  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2(\text{H})\text{CCs}$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome (außer  $\text{HCP}_2$  und die Wasserstoffatome der  $\text{BH}_3$ -Gruppen) weggelassen.

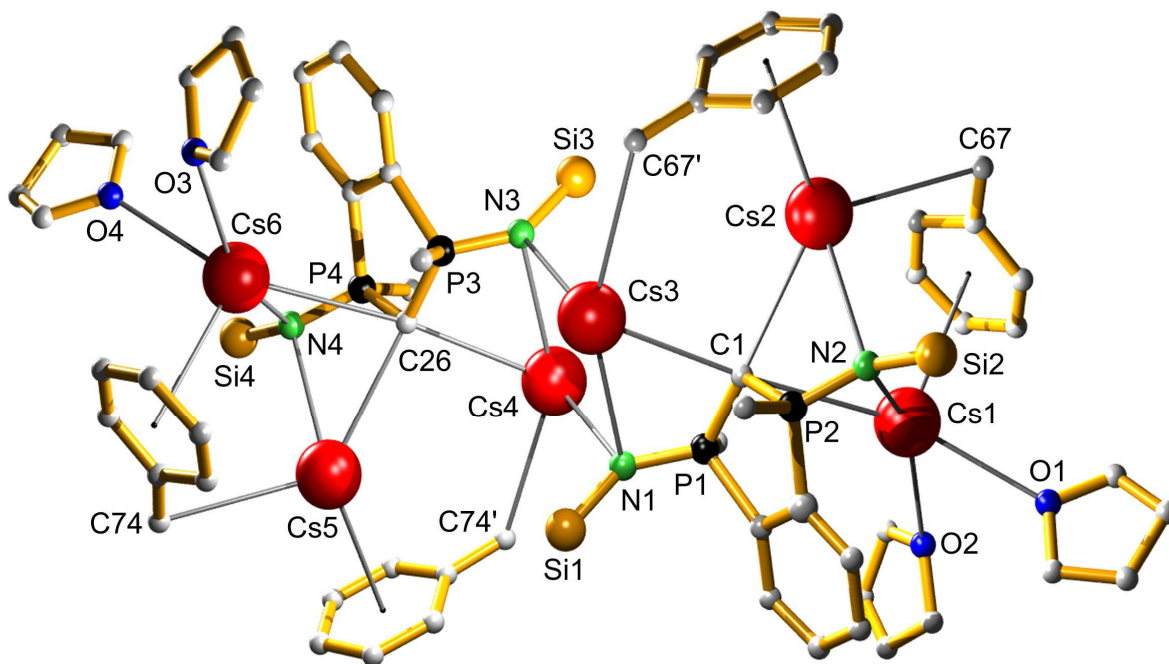
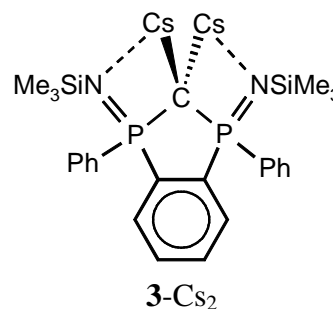
**Tabelle 6.3:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2(\text{H})\text{CCs}$ .

$\text{Cs}-\text{Ph1}$	3.327(3)	$\text{Cs}-\text{H101}$	3.13(2)	$\text{P1}-\text{C1}$	1.722(2)
$\text{Cs}-\text{Ph2}'$	3.367(2)	$\text{Cs}-\text{H102}$	3.27(3)	$\text{P2}-\text{C1}$	1.727(3)
$\text{Cs}-\text{C20}'$	3.650(2)	$\text{Cs}-\text{H104}'$	3.46(3)	$\text{P1}-\text{B1}$	1.939(3)
$\text{Cs}-\text{C21}'$	3.463(2)			$\text{P2}-\text{B2}$	1.932(2)
$\text{Cs}-\text{C22}'$	3.843(3)			$\text{P1}-\text{C1}-\text{P2}$	130.04(14)

Der Ligand ist verdreht, die  $\text{BH}_3$ -Substituenten zeigen in unterschiedliche Richtungen. Alle  $\text{BH}_3$ -Wasserstoffatome wurden in der Differenz-Fourier-Synthese gefunden und isotrop verfeinert. Die  $\text{Cs-H}$ -Bindungslängen sind mit 3.13(2) Å für H101, 3.27(3) Å für H102 und 3.46(3) Å für H104' sehr viel kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien (3.67 Å).

Eine weitere Deprotonierung von  $(\text{H}_3\text{B-PPh}_2)_2(\text{H})\text{CCs}$  durch Benzylcäsium konnte zwar im NMR-Spektrum beobachtet werden, es war jedoch nicht möglich ein definiertes Produkt zu isolieren.

Da es durch die direkte Metallierung der Liganden nicht zum gewünschten Ergebnis kam, wurde auf die Metathesereaktion zurückgegriffen. Abkühlen einer Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  und zwei Äquiv.  $\text{CsOC}(\text{Me})_2\text{Et}$  in einer Mischung aus THF und Hexan auf  $-27^\circ\text{C}$  führte zur Abscheidung eines roten Öls. Nach drei Monaten konnten rote Kristalle in einer Ausbeute von etwa 60 % erhalten werden. Obwohl diese sehr klein und extrem luftempfindlich waren, konnte eine Kristallstruktur (Abb. 6.6) bestimmt werden. Die Struktur enthält eine unerwartete dicäsiierten Bis(phosphoranimino)methandiid-Spezies  $\mathbf{3}\text{-Cs}_2$ .



**Abb. 6.6:** Kristallstruktur von  $(\mathbf{3}\text{-Cs}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cs})_2(\text{THF})_4$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome und Teile der  $\text{Me}_3\text{Si}$ - sowie  $\text{Ph}_2\text{P}$ -Gruppen weggelassen. Die Benzylanionen verbrücken zu  $\text{Cs}^+$ -Ionen der benachbarten Einheiten.

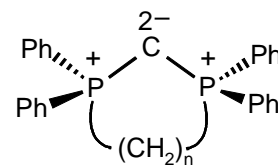
Die Kristalle bestehen aus einem salzähnlichen, dreidimensionalen Netzwerk, welches aus annähernd (nicht kristallographisch) zentrosymmetrischen Einheiten besteht (Abb. 6.6, Tabelle 6.4). Obwohl die Positionen der Wasserstoffatome in dieser schweratomhaltigen Struktur nicht bestimmt werden konnten, wurde diese Einheit als ein Aggregat mit zwei Molekülen eines dicäsierten zyklischen Zerfallsprodukts (**3**-Cs<sub>2</sub>) und vier halben Molekülen Benzylcäsium interpretiert. Alle Benzylanionen verbrücken das Aggregat dabei mit den benachbarten symmetriegleichen Einheiten. Die leeren Koordinationsflächen der terminalen Cäsiumatome werden dabei durch zwei zusätzliche THF-Moleküle aufgefüllt.

**Tabelle 6.4:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) für (**3**-Cs<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cs)<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub>.

Cs1–C1	3.645(10)	Cs6–C26	3.651(10)	Cs3–C1	3.219(10)
Cs1–O1	3.076(13)	Cs6–O3	3.093(14)	Cs3–N1	3.238(9)
Cs1–O2	3.088(16)	Cs6–O4	3.14(2)	Cs3–N3	3.361(9)
Cs1–N2	3.193(8)	Cs6–N4	3.274(9)	Cs3–C67	3.546(13)
Cs1...C7	3.521(11)	Cs6...C32	3.486(10)	Cs4–C26	3.198(10)
Cs1...Ar1	3.359	Cs6...Ar2	3.400	Cs4–N1	3.371(9)
Cs2–C1	3.235(10)	Cs5–C26	3.249(10)	Cs4–N3	3.197(8)
Cs2–N2	3.129(9)	Cs5–N4	3.116(9)	Cs4–C74	3.496(11)
Cs2–C67	3.514(12)	Cs5–C74	3.485(11)		
Cs2...Ar1'	3.259	Cs5...Ar2'	3.278		

Diese Struktur weist zwei bemerkenswerte Aspekte auf:

1. Offensichtlich ist der dicäsierte Komplex (Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CCs<sub>2</sub> nicht stabil und zerfällt zum zyklischen **3**-Cs<sub>2</sub>. Obwohl die Wasserstoffatome in der Struktur nicht lokalisiert werden können, müssen die zentralen Kohlenstoffatome C1 und C26 zweifach deprotoniert sein. Die P–C- (1.684(10) Å) und P–N-Bindungslängen (1.593(9) Å) sind mit denen in Bis(phosphoranimino)methandiid-Komplexen vergleichbar. C1 und C26 sind mit drei Cs<sup>+</sup>-Ionen verbunden, dabei ist der Abstand zu einem Cs<sup>+</sup> etwas länger. Die kürzeren Kontakte (3.219(10) und 3.235(19) Å) sind bemerkenswert kürzer als die in Alkyl-, Allyl- oder Cyclopentadienyl-Cäsium-Komplexen (3.31 – 3.51 Å).<sup>13b,14a,16</sup> Der dianionische Ligand **3**<sup>2-</sup> ist isolobal zu dem gespannten Ring im zyklischen Carbodiphosphoran-Liganden **4a**, der bereits bei 20°C zerfällt.<sup>17</sup> **3**-Cs<sub>2</sub> zeigt einen P–C–P-Winkel von 108.4(5)°, der sehr viel kleiner als der im weniger gespannten **4b** (117°) ist. Das größte Signal im ESI-TOF-Massenspektrum einer hydrolysierten Reaktionsmischung kann **3**-H<sub>2</sub> zugeordnet werden.

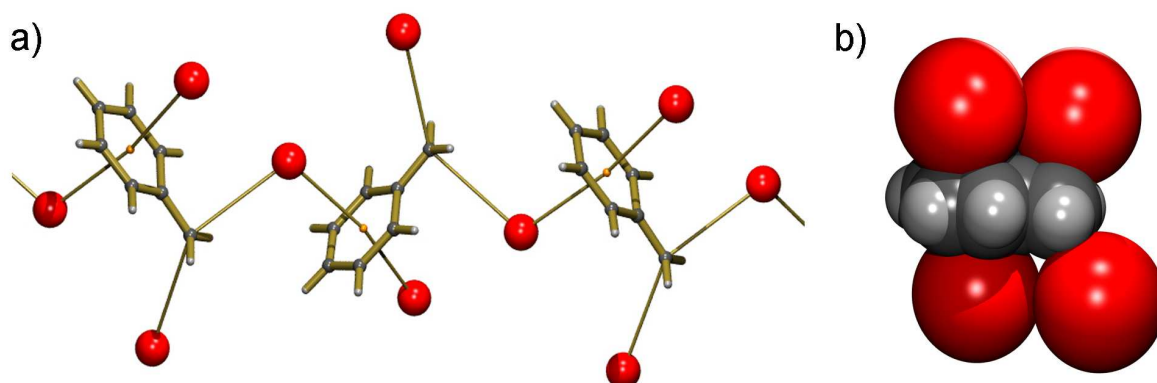


**4a**, n = 2

**4b**, n = 3

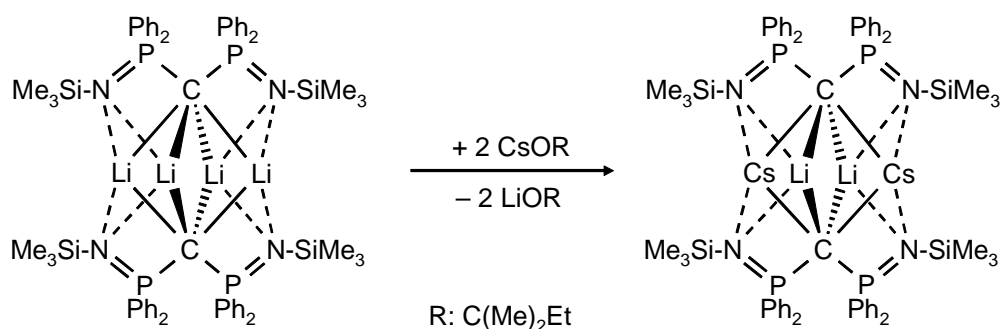


2. Die Kokristallisation von Benzylcäsium ist wirklich erstaunlich. Zwar können die benzyllischen Wasserstoffatome nicht gefunden werden, ein Beweis für den benzyllischen Charakter ist jedoch die kurze  $C_{\alpha}-C_{\text{ipso}}$ -Bindungslänge von 1.403(16) Å. Auch die Verzerrung des Phenylrings ist typisch für Benzylianionen, die  $C-C_{\text{ipso}}-C$ - und  $C-C_{\text{para}}-C$ -Winkel betragen  $113.9(10)^{\circ}$  bzw.  $116.7(11)^{\circ}$ .<sup>18</sup> Die Benzylcäsium-Einheiten bilden eine Art Zick-Zack-Koordinationspolymer durch die gesamte Struktur (Abb. 6.7a). Die Benzylianionen sind von je vier  $\text{Cs}^+$ -Kationen sandwichartig umgeben (Abb. 6.7b). Dabei interagieren zwei  $\text{Cs}^+$ -Ionen mit dem benzyllischen Kohlenstoffatom ( $C_{\alpha}$ ) und zwei mit dem  $\pi$ -System des Phenyl-Restes. Die bisher noch unbekannte Struktur von  $[\text{PhCH}_2\text{Cs}]_{\infty}$  würde so ähnlich aufgebaut sein, da die Kristallstrukturen von  $\text{PhCH}_2\text{M} \cdot (\text{pmdta})$  (M: K oder Rb, pmdta: N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin) ebenfalls ein Zick-Zack-Koordinationspolymer mit  $\text{M} \cdots C_{\alpha}$ - und  $\text{M} \cdots \text{Phenyl}$ -Kontakten darstellen.<sup>18</sup>



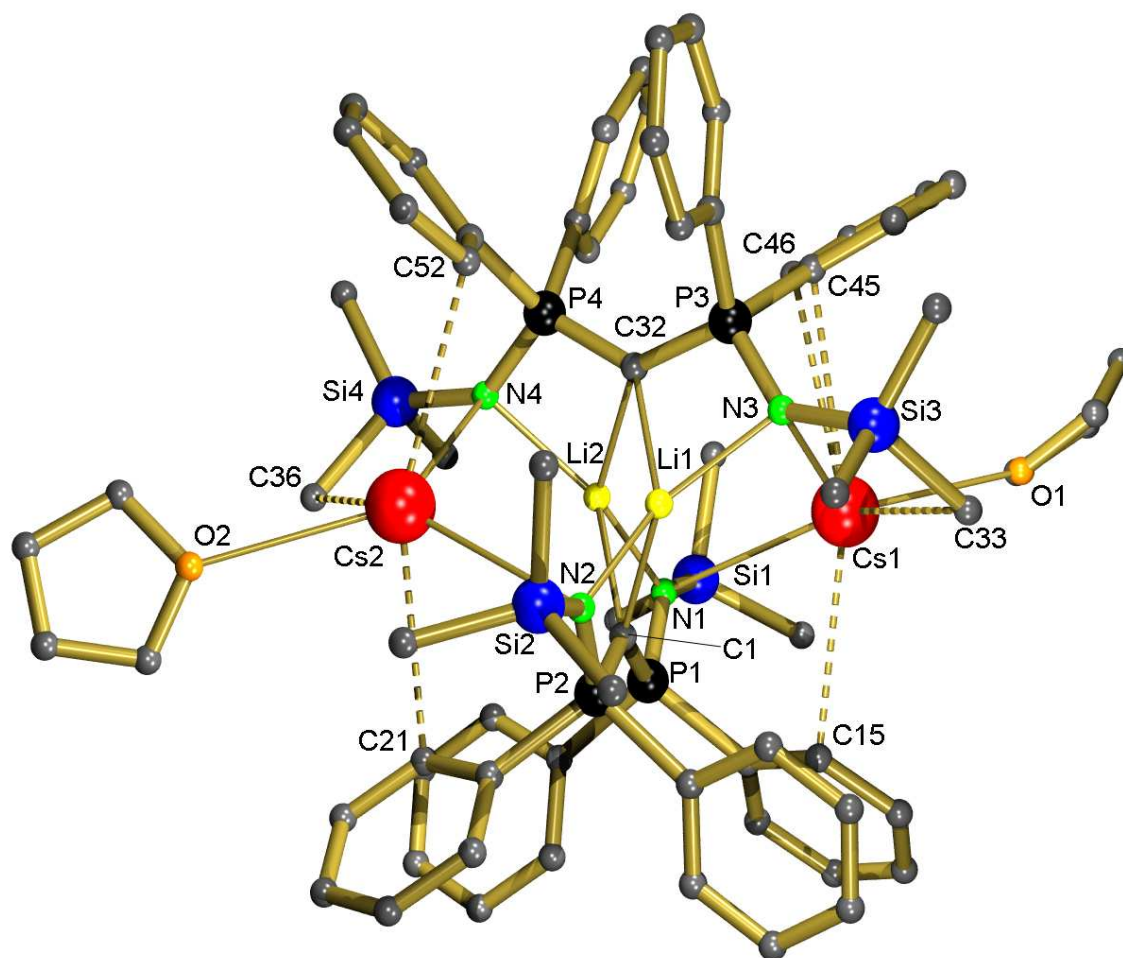
**Abb. 6.7:** a) Zick-Zack-Koordinationspolymer der Benzylcäsium-Einheit. b) Jedes Benzylianion ist von vier  $\text{Cs}^+$ -Ionen sandwichartig umgeben.

Der Mechanismus zur Bildung dieses Aggregates ist rein spekulativ. Der erste Schritt ist der teilweise Austausch der  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$  durch  $\text{Cs}^+$  (Schema 6.9).



**Schema 6.9:** Synthese von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs} \cdot (\text{THF})]_2$ .

Der so gebildete heterometallische Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$  konnte nach Reaktion der Lithiumverbindung mit einem 50%igem Überschuß an  $\text{CsOC}(\text{Me})_2\text{Et}$  (1.5 Äquiv.) aus einer Hexan/THF-Lösung kristallisiert werden (Abb. 6.8, Tabelle 6.5).



**Abb. 6.8:** Kristallstruktur von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weggelassen.

Dieses Dimer zeigt dieselben strukturellen Besonderheiten wie  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiNa}]_2$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiK}]_2$  (siehe oben). Die beiden zentralen  $\text{Li}^+$ -Ionen werden über die Carben-Kohlenstoffatome verbrückt. Jedes  $\text{Li}^+$ -Ion zeigt zusätzliche Kontakte zu je einem Stickstoffatom des gegenüberliegenden Liganden und besitzt somit die Koordinationszahl vier. Die Abstände der beiden außerhalb liegenden  $\text{Cs}^+$ -Ionen zu den Carben-Kohlenstoffatomen C1 und C32 sind bemerkenswert geringer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (4,17 Å). Es ist allerdings fraglich, ob hier noch von einem Kontakt gesprochen werden kann. Die  $\text{Cs}^+$ -Ionen verbrücken die gegenüberliegenden Liganden durch je zwei Bindungen zu Stickstoffatomen und zusätzliche  $\text{Cs}\cdots\text{Phenyl}$ -Kontakte. Der obere Ligand weist außerdem auf beiden Seiten noch je eine agostische Wechselwirkung zwischen den Cs-

Atomen und den Methylgruppen der  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten auf. Die Koordinationssphäre der Cs-Ionen wird durch ein zusätzlich koordiniertes THF-Molekül abgesättigt.

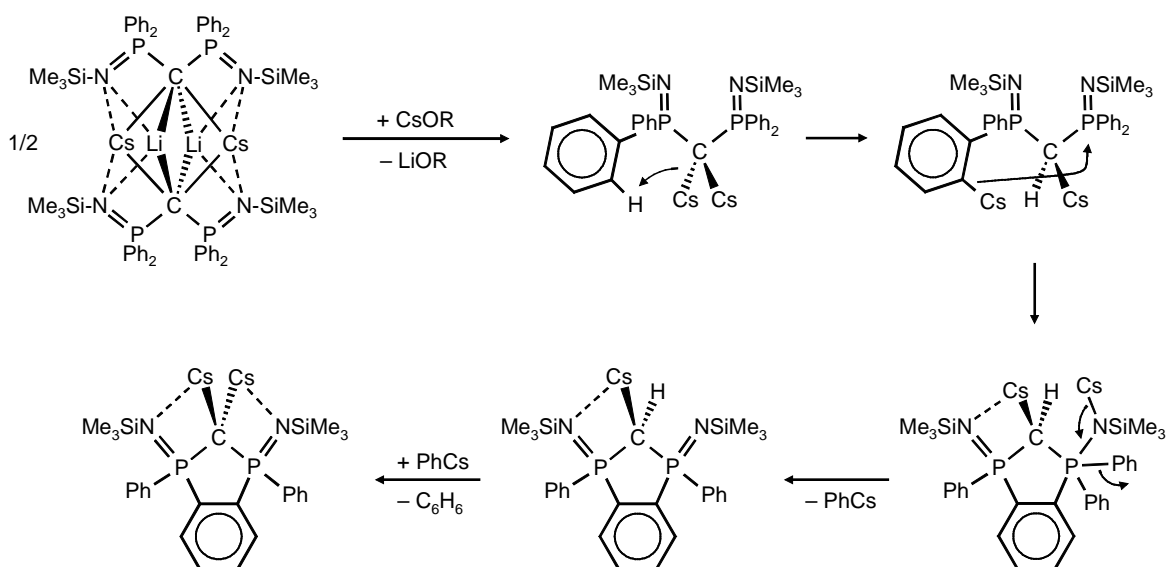
Die Li–C-Bindungen in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$  sind mit einem Mittelwert von 2.277(8) Å etwas länger als die gemittelten Bindungslängen in den heterometallischen Komplexen  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiNa}]_2$  (2.265(2) Å) und  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiK}]_2$  (2.248(3) Å). Erstaunlicherweise ist diese Bindung deutlich kürzer als der Durchschnittswert (2.395(7) Å) in  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$ . In  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$  sind die Li–C-Bindung also besonders stark. Dies wird auf Kosten der Cs–C-Bindungen, welche nicht vorhanden sind, kompensiert. Die M–C-Bindungslänge steigt von 3.111(1) Å im Natrium-Komplex über 3.442(2) Å in der Kaliumverbindung auf 3.852(4) Å im Cäsium-Analogon. Die Unterschiede in den M–C-Abständen zwischen der Cs-Verbindung und den beiden anderen heterometallischen Alkalimetall-Komplexen ( $\Delta\text{Na-Cs}$ : 0.741 Å;  $\Delta\text{K-Cs}$ : 0.41 Å) stimmen nicht mit den Differenzen in der Ionenradien überein ( $\Delta\text{Na-Cs}$ : 0.65 Å;  $\Delta\text{K-Cs}$ : 0.29 Å).<sup>19</sup> Auch die durchschnittlichen Werte für die M–N-Bindungslängen ( $\Delta\text{Na-Cs}$ : 0.8 Å;  $\Delta\text{K-Cs}$ : 0.373 Å) unterscheiden sich in einem höheren Maße als es die Differenzen in den Ionenradien vermuten lassen würden. Die enorme Größe der Cäsiumionen scheint hier das Dimer eher auseinander zu drücken, sodass diese Diskrepanzen auftreten.

**Tabelle 6.5:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$ .

Li1–C1	2.308(8)	Li2–C1	2.274(8)	P1–C1	1.684(4)
Li1–C32	2.256(8)	Li2–C32	2.271(8)	P2–C1	1.684(5)
Li1–N2	2.112(8)	Li2–N1	2.127(8)	P1–N1	1.697(3)
Li1–N3	2.143(8)	Li2–N4	2.167(8)	P2–N2	1.603(4)
Cs1–C1	3.819(4)	Cs2–C1	3.794(4)	P3–C32	1.678(4)
Cs1–C32	3.839(4)	Cs2–C32	3.954(4)	P4–C32	1.683(4)
Cs1–N1	3.227(3)	Cs2–N2	3.204(3)	P3–N3	1.611(4)
Cs1–N3	3.254(4)	Cs2–N4	3.176(3)	P4–N4	1.596(3)
Cs1–O1	3.071(5)	Cs2–O2	3.084(4)	P1–C1–P2	131.95(27)
Cs1–C33	3.561(7)	Cs1–C36	3.388(1)	P3–C32–P4	132.77(28)
Cs1–C15	3.420(5)	Cs2–C21	3.499(5)	Li1–C1–Li2	73.08(28)
Cs1–C45	3.435(5)	Cs1–C51	3.767(6)	Li3–C32–Li4	74.13(29)
Cs1–C46	3.393(5)				

Wie in Kap. 6.3 beschrieben ist die Reaktion von  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}$  mit  $\text{CsOC}(\text{Me})_2\text{Et}$  endotherm. Das zweite Lithium muss aber dennoch durch ein weiteres  $\text{Cs}^+$  ausgetauscht werden, sodass  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CCs}_2$  entsteht. Diese Spezies weist aufgrund der enormen

Größe des Cs-Kations wahrscheinlich eine monomere, hochreaktive Struktur auf (Schema 6.10).



**Schema 6.10:** Spekulativer Mechanismus zur Bildung von **3**-Cs<sub>2</sub>.

Es zerfällt durch *ortho*-Metallierung einer der beiden Phenylringe der Ph<sub>2</sub>P-Einheit sofort wieder. Ein nukleophiler Angriff auf das andere Phosphonium-Zentrum führt anschließend zum Ringschluss. Nun wird Phenylcäsium abgespalten, welches abschließend das zentrale Kohlenstoffatom deprotoniert und das Zerfallsprodukt **3**-Cs<sub>2</sub> bildet.

Obwohl Benzylcäsium nicht zu der Reaktionslösung zugegeben wurde, ist es doch in der Struktur vorhanden. Die Reaktion wurde in einer Mischung aus THF und Hexan durchgeführt. Benzylcäsium kann aber nur durch Reaktion von Phenylcäsium mit Toluol entstanden sein. Das Edukt [(Me<sub>3</sub>Si-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> kokristallisiert mit einem Molekül Toluol. Verfolgt man die Reaktion von [(Me<sub>3</sub>Si-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(Toluol) mit zwei Äquiv. CsOC(Me)<sub>2</sub>Et im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum, so sind Signale zu erkennen, die Benzylcäsium zugeordnet werden können.

## 6.5 Zusammenfassung

Die ersten Bis(phosphoranimino)methandiid-Komplexe [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CM<sub>2</sub>]<sub>2</sub> der schweren Alkalimetalle M = K und Rb konnten synthetisiert und kristallisiert werden. Für Cäsium, dem

größten Metall des Periodensystems, ist eine ähnliche geminale Dicäsium-Spezies instabil. Allerdings konnten Kristalle eines Zerfallsproduktes, eines zyklischen Bis(phosphoran-imino)methandiids, erhalten werden. Da diese dicäsierte Verbindung mit Benzylcäsium kokristallisiert, konnte zusätzlich die erste strukturelle Charakterisierung von Benzylcäsium vorgestellt werden. Die Gesamtstruktur zeigt, dass es sogar möglich ist drei Cs-Ionen an ein Kohlenstoffanion zu binden, auch wenn einer der drei Abstände etwas länger als die anderen beiden ist. Des Weiteren konnten die Strukturen einer heterometallischen Cs/Li-Verbindung und eines Koordinations-Polymers einer monocäsierten Verbindung vorgestellt werden.

## 6.6 Experimenteller Teil

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>20</sup>,  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2$ <sup>5b</sup>,  $(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>21</sup>,  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ <sup>21</sup>, und 4-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>K<sup>22</sup>.

### Synthese von RbOC(Me)<sub>2</sub>Et und CsOC(Me)<sub>2</sub>Et:

HOC(Me)<sub>2</sub>Et (für Rb: 1.03g, 11.7 mmol; für Cs: 3.20 g, 36.6 mmol) wurde zu dem Metall (Rb: 1.00 g, 11.7 mmol; Cs: 4.88 g, 36.7 mmol) in THF (Rb: 30 mL, Cs: 100 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde dann für 48 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Mutterlauge wurde abgetrennt und das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde dann über Nacht am Hochvakuum (70 °C, 1 Torr) getrocknet. Ausbeute: Rb: 1.86 g (93 %); Cs: 7.41 g (92 %). Rb: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  1.00 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>). Cs: <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C):  $\delta$  1.03 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 3 H; CH<sub>3</sub>), 1.14 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (q, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>).

### Synthese von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Rb:

RbOC(Me)<sub>2</sub>Et (1.00 g, 5.8 mmol) wurde in 20 mL Toluol gelöst. Tropfenweise Zugabe von *n*-BuLi (3.15 M-Lsg. in Hexan, 1.75 mL, 5.50 mmol) bei 0 °C führte zum sofortigen Ausfallen eines orange-roten Feststoffes. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 Std. bei 0 °C gerührt. Der Feststoff wurde abgetrennt, fünfmal mit je 10 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum (20 °C, 1 Torr, 1 Std.) getrocknet. Ausbeute: 0.69 g (70 %). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C):  $\delta$  2.25 (s, 2 H; CH<sub>2</sub>), 4.68 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 1 H; *p*-Ph), 5.45 (d,

$^3J_{\text{H-H}} = 8.1 \text{ Hz}$ , 2 H; *o*-Ph), 6.00 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H; *m*-Ph) ppm. Das Produkt zersetzt sich in THF.

### Synthese von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cs}$ :

Die Reaktion wurde genauso wie für Rubidium beschrieben durchgeführt. Dabei wurden folgende Mengen verwendet: 2.00 g (9.1 mmol)  $\text{CsOC}(\text{Me})_2\text{Et}$ , 40 mL Toluol, 2.70 mL *n*-BuLi (3.15 M-Lsg. in Hexan, 8.60 mmol) und je 20 mL Pentan zum Waschen des Produktes. Ausbeute: 1.51 g (79 %).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{THF-}d_8$ , 20°C):  $\delta$  2.27 (s, 2 H;  $\text{CH}_2$ ), 4.68 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.7 \text{ Hz}$ , 1 H; *p*-Ph), 5.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2 H; *o*-Ph), 5.95 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H; *m*-Ph) ppm. Das Produkt zersetzt sich in THF.

### Synthese von $\text{R-N}_3$ :

Diese Synthese wurde nicht unter Stickstoffbedingungen durchgeführt. Das Anilinderivat (8 mmol) wurde in Acetonitril (12 mL) vorgelegt. Bei 0°C wird zunächst *t*-Butylnitrit (1.4 mL, 1.24 g, 12 mmol) zugegeben und anschließend langsam Trimethylsilylazid (1.27 mL, 1.11 g, 9.6 mmol) zugetropft, sodass die Gas- und Hitzeentwicklung nicht zu stark wird. Nach 3-4 Std. Rühren bei 0-20°C wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei ca. 45°C abgezogen. Der ölige Rückstand ist sauberes Produkt (quantitativ, 99%) und kann ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

**2-*t*Bu- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ :**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  1.41 (s, 9 H, *t*Bu), 7.08 (dt,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H, Ar), 7.16 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H, Ar), 7.25 (dt, 1 H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , Ar), 7.35 (dd,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 1 H, Ar).

**4-*t*Bu- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ :**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  1.30 (s, 9 H, *t*Bu), 6.95 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar), 7.35 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar).

**4-*n*Bu- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ :**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  0.91 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (sext,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.3 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.56 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 2.56 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 6.91 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar), 7.13 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar).

**4-*i*Pr- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}_3$ :**  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 20°C):  $\delta$  1.22 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.88 (sept,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CHMe}_2$ ), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar), 7.19 (d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2 H, Ar).

**Synthese von DIPP-N<sub>3</sub>:** Synthese und Analytik siehe Kap.3.9.

**Synthese von (R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>:**

Bis(diphenylphosphino)methan (1.3 mg, 3.3 mmol) wurden in 10 mL Benzol oder Toluol gelöst. Bei 60 °C wurde das aromatische Azid im Überschuss so langsam zugetropft, dass die Gasentwicklung nicht zu stark war. Danach wurde zur Vervollständigung der Reaktion bei 60 °C oder unter Rückflussskochen gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum abgezogen. Der daraus resultierende Rückstand wurde am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 15 Min.) getrocknet, dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und erneut am Hochvakuum (50 °C, 1 Torr, 30 Min.) getrocknet. Zur weiteren Verwendung wurde der Feststoff in 10 mL Benzol gelöst und über CaH<sub>2</sub> bei 60 °C über Nacht getrocknet. Sollte nach diesem Trocknen, dem Abziehen des Lösungsmittels und dem Trocknen am Vakuum ein schleimiger oder wachsartiger Rückstand entstehen, so wird nochmals mit 10 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet (Im Fall von R = 4-*n*Bu kann es beim Waschen mit Pentan nötig sein kurz im flüssigen Stickstoffbad abzukühlen, damit man ein Feststoff und kein Wachs erhält). Der zurückbleibende Feststoff ist sauberer Ligand.

R:	Menge Azid	Temperatur	Reaktionszeit
2- <i>t</i> Bu	2.10 g; 12 mmol	Rückfluss	über Nacht (24 Std.)
4- <i>t</i> Bu	1.40 g; 8 mmol	60 °C	5 Std.
4- <i>n</i> Bu	1.40 g; 8 mmol	60 °C	2 Std.
4- <i>i</i> Pr	1.29 g; 8 mmol	60 °C	1 Std.

**(2-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>:** 1.25 g, 56 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): δ 1.57 (s, 18 H, *t*Bu), 4.05 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 2 H, Ar), 6.52-6.63 (m, 4 H, Ar), 7.11-7.34 (br, 16 H, *m*-, *p*-Ph, Ar), 7.62 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 11.6 Hz, 8 H, *o*-Ph).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ 1.88 (s, 18 H, *t*Bu), 3.86 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 12.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.04 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 2 H, Ar), 6.65-6.78 (m, 4 H, Ar), 6.82-6.93 (br, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 2 H, Ar), 7.78 (br m, 8 H, *o*-Ph). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C): δ 30.3 (CH<sub>3</sub>), 31.5 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 42.5 Hz, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 36.1 (CCH<sub>3</sub>), Aromaten: 124.1, 126.2, 126.7, 128.6, 130.9, 131.2, 132.1, 149.0 ppm.

**(4-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**: 1.81 g, 83 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ 1.27 (s, 18 H, *t*Bu), 3.74 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.54 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 4 H, Ar), 7.03 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, 4 H, Ar), 7.25-7.34 (br, 8 H, *m*-Ph), 7.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 4 H, *p*-Ph), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.7 Hz, 8 H, *o*-Ph).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 1.28 (s, 18 H, *t*Bu), 3.69 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.83-7.02 (br m, 20 H, *m*-, *p*-Ph, Ar), 7.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.5 Hz, 8 H, *o*-Ph).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 1.23 (s, <sup>18</sup>H, *t*Bu), 3.97 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 4 H, Ar), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.4 Hz, 4 H, Ar), 7.18-7.32 (br m, 8 H, *m*-Ph), 7.35 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 4 H, *p*-Ph), 7.80 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.7 Hz, 8 H, *o*-Ph). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 30.2 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 59.6 Hz, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 32.1 (CH<sub>3</sub>), 34.3 (CCH<sub>3</sub>), Aromaten: 123.2, 125.6, 128.8, 131.8, 132.2, 133.0, 139.3, 149.2 ppm.

**(4-*n*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**: 2.03 g, 88 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20°C): δ 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (sext, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (quin, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.70 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.7 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.1 Hz, 4 H, Ar), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 4 H, Ar), 7.28 (br, 8 H, *m*-Ph), 7.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 4 H, *p*-Ph), 7.72 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.7 Hz, 8 H, *o*-Ph).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 0.84 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (sext, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.67 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.82-7.05 (br m, 20 H, *m*-, *p*-Ph, Ar), 7.76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 11.3 Hz, 8 H, *o*-Ph). <sup>31</sup>P NMR (120 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ -3.14 ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 30.9 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 61.2 Hz, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (CH<sub>2</sub>), 35.5 (CH<sub>2</sub>), Aromaten: 123.4, 128.4, 128.5, 129.3, 131.3, 131.7, 132.5, 149.2 ppm.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (sext, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.52 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.5 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 4 H, Ar), 6.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, 4 H, Ar), 7.18-7.33 (br m, 12 H, *m*-, *p*-Ph), 7.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 11.3 Hz, 8 H, *o*-Ph). <sup>31</sup>P NMR (120 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ -3.45 ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 14.4 (CH<sub>3</sub>), 23.2 (CH<sub>2</sub>), 30.3 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 60.3 Hz, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.2 (CH<sub>2</sub>), 35.8 (CH<sub>2</sub>), Aromaten: 123.6, 128.8, 128.9, 131.1, 131.7, 132.1, 133.0, 149.6 ppm.

**(4-*i*Pr-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>**: 1.68 g, 78 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 1.19 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CHMe<sub>2</sub>), 2.74 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.7 Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.66 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.6 Hz, 2



H, CH<sub>2</sub>), 6.82-7.04 (br m, 20 H, *m*-, *p*-Ph, Ar), 7.75 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.1 Hz, 8 H, *o*-Ph). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 24.7 (CH<sub>3</sub>), 31.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 61.4 Hz, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.8 (CH), Aromaten: 123.4, 127.1, 128.4, 131.1, 131.3, 132.5, 137.8, 149.3 ppm.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 1.195(d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 12 H, CHMe<sub>2</sub>), 2.68 (sept, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CHMe<sub>2</sub>), 3.96 (t, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 13.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 6.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 4 H, Ar), 6.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 4 H, Ar), 7.25 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.8 Hz, 8 H, *m*-Ph), 7.35 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.0 Hz, 4 H, *m*-Ph), 7.79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10.8 Hz, 8 H, *o*-Ph). <sup>31</sup>P NMR (120 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ -2.41 ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 24.9 (CH<sub>3</sub>), 30.3 (t, <sup>1</sup>J<sub>P-C</sub> = 61.6 Hz, P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.3 (CH), Aromaten: 123.6, 126.8, 128.9, 131.8, 132.2, 133.1, 137.3, 149.7 ppm.

### Synthese von [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub> über (Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHK:

4-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>K (10.5 mg, 56.3 μmol) wurde zu einer Lösung von (Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (30.0 mg, 52.9 μmol) in 0.4 mL Benzol gegeben. Eine orange Lösung wurde nach starkem Schütteln erhalten. Eine NMR-Analyse zeigte die saubere Umsetzung zu (Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHK.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 1.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.8 Hz, 1 H; CHK), 6.58-6.72 (br, 6 H; N-*p*-Ph, N-*o*-Ph), 6.96-7.07 (br, 16 H; N-*m*-Ph, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.93 ppm (br, 8H; *o*-Ph). <sup>31</sup>P NMR (120 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20°C): δ 13.57 ppm. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 1.63 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 3.7 Hz, 1 H; CHK), 6.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.1 Hz, 2 H; N-*p*-Ph), 6.50 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.7 Hz, 4 H; N-*o*-Ph), 6.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.6 Hz, 4 H; N-*m*-Ph), 7.16 (br, 12 H; *m*-Ph, *p*-Ph), 7.85 ppm (br, 8 H; *o*-Ph). <sup>31</sup>P NMR (120 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 11.91 ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>, 20°C): δ 16.5 (CHK), Aromaten: 115.1, 123.2, 128.0, 128.8 129.4, 132.9, 140.7, 155.5 ppm.

Die Zugabe eines zweiten Äquivalents 4-*t*Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>K (12.0 mg, 64.3 μmol) führte zum Ausfallen eines gelben Feststoffs. Lösung des Feststoffs in THF führte zur sofortigen Bildung von gelben, würfelförmlichen Kristallen von [(Ph-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub> (26.0 mg, 62 %). Die THF-Liganden bleiben auch nach Trocknen des Produkts bei Raumtemperatur am Hochvakuum erhalten. Der Komplex ist in THF nur wenig löslich und zersetzt sich darin. Die Elementaranalyse ist aufgrund der extrem hohen Luftempfindlichkeit des Komplexes nur bedingt möglich. Ähnliche Erfahrungen hat auch Henderson *et al.*<sup>8</sup> für analoge geminale dimetallische Komplexe mit den leichteren Alkalimetallen Li, Na und K gemacht.

Schmp: 110 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{90}H_{92}K_4N_4O_4P_4$  ( $M = 1574.00$ ): C 68.68, H 5.89. Gefunden: C 66.37, H 5.30.  $^1H$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$  1.78 (m, 8 H; THF), 3.62 (m, 8 H; THF), 6.03 (m, 6 H; N-*o*-Ph, N-*p*-Ph), 6.57 (t,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, 4 H; N-*m*-Ph), 7.05 (m, 12 H; *m*-Ph, *p*-Ph), 7.56 ppm (br, 8H; *o*-Ph).  $^{31}P$  NMR (120 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$  -6.06 ppm (s, PCP). Da sich der Komplex in THF recht schnell zersetzt war es nicht möglich zuverlässige  $^{13}C$  NMR-Daten aufzunehmen. Neben dem Hauptzersetzungsprodukt  $(Ph-N=PPh_2)_2CHK$  werden noch zwei weitere nicht näher analysierte Produkte gebildet.

### Synthese von $[(Ph-N=PPh_2)_2CRb_2]_2 \cdot (C_6H_6)_4$ über $(Ph-N=PPh_2)_2CHRb$ :

$C_6H_5CH_2Rb$  (10.0 mg, 56.6  $\mu$ mol) und  $(Ph-N=PPh_2)_2CH_2$  (29.5 mg, 52.1  $\mu$ mol) wurden in 0.4 mL Benzol gelöst. Die NMR-Analyse der orangenen Lösung zeigte saubere Umsetzung zum Monorubidium-Komplex  $(Ph-N=PPh_2)_2CHRb$ .  $^1H$  NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  1.83 (t,  $^3J_{H-H} = 3.4$  Hz, 1 H;  $CHRb$ ), 6.60 (t,  $^3J_{H-H} = 7.1$  Hz, 2 H; N-*p*Ph), 6.70 (d,  $^3J_{H-H} = 7.6$  Hz, 4 H; N-*o*-Ph), 6.98-7.09 (br, 16 H; N-*m*-Ph, *m*-Ph, *p*-Ph), 7.99 ppm (br, 8 H; *o*Ph).  $^{31}P$  NMR (120 MHz,  $C_6D_6$ , 20°C):  $\delta$  11.42 ppm.  $^1H$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$  1.78 (t,  $^3J_{H-H} = 3.2$  Hz, 1 H;  $CHRb$ ), 6.30 (t,  $^3J_{H-H} = 7.2$  Hz, 2 H; N-*p*-Ph), 6.52 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, 4 H; N-*o*-Ph), 6.73 (t,  $^3J_{H-H} = 7.6$  Hz, 4 H; N-*m*-Ph), 7.17 (br, 12 H; *m*-Ph, *p*-Ph), 7.88 ppm (br, 8 H; *o*-Ph).  $^{31}P$  NMR (120 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$  10.94 ppm.  $^{13}C$  NMR (75 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$  15.3 ( $CHRb$ ), Aromaten: 114.8, 123.2, 128.0, 128.8, 129.4, 132.8, 141.0, 155.7 ppm.

Die Zugabe eines zweiten Äquivalents  $C_6H_5CH_2Rb$  (10.0 mg, 56.6  $\mu$ mol) führte nach Schütteln und Lösung des Benzylrubidiums zum sofortigen Ausfallen eines orangenen Feststoffs. Nachdem der Feststoff abgetrennt wurde, kristallisierte aus der orange-roten Mutterlauge  $[(Ph-N=PPh_2)_2CRb_2]_2 \cdot (C_6H_6)_4$  in Form von roten Blöcken aus (14.0 mg, 37 %). Bei dem vorher bereits ausgefallenen orangenen Feststoff handelt es sich ebenfalls um sauberes  $[(Ph-N=PPh_2)_2CRb_2]_2$  (11.5 mg, 30 %). Ähnlich wie bei  $[(Ph-N=PPh_2)_2CK_2]_2 \cdot (THF)_4$  erwies sich die Elementaranalyse auch bei diesem Komplex aufgrund der ausgesprochen hohen Luftempfindlichkeit als schwierig.

Schmp: 120 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $C_{74}H_{60}Rb_4N_4P_4$  ( $M = 1471.06$ ): C 60.42, H 4.11. Gefunden: C 60.42, H 4.755.  $^1H$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$  5.96 (t,  $^3J_{H-H} = 6.8$  Hz, 2 H; N-*p*-Ph), 6.37 (d,  $^3J_{H-H} = 7.8$  Hz, 4 H; N-*o*-Ph), 6.57 (t,  $^3J_{H-H} = 7.5$  Hz, 4 H; N-*m*-Ph), 7.00 (br, 12 H; *m*-PhP, *p*-PhP), 7.84 ppm (br, 8 H; *o*-PhP). Da die

Kristalle vor der NMR-Analyse am Hochvakuum getrocknet wurden, ist ein Großteil des koordinierten Benzols abgezogen worden. Das Signal für das restliche Benzol kann bei einer Verschiebung von 7.31 ppm beobachtet werden.  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$ –6.88 ppm. Da sich der Komplex ebenso wie  $[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CK}_2]_2\cdot(\text{THF})_4$  in THF recht schnell zersetzt war es nicht möglich zuverlässige  $^{13}\text{C}$  NMR-Daten aufzunehmen. Neben dem Hauptzersetzungsprodukt  $(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CHRb}$  werden auch hier zwei weitere nicht näher analysierte Produkte gebildet.

### Synthese von $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2(\text{H})\text{CCs}$ :

Zu Benzylcäsium (18.0 mg, 89.1  $\mu\text{mol}$ ) und  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  (36.0 mg, 87.4  $\mu\text{mol}$ ) wurden 0.5 mL THF gegeben. Die zunächst rote Reaktionsmischung verfärbte sich nach Schütteln hellgelb. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum abgezogen, das Rohprodukt in 0.4 mL Benzol aufgenommen und zum Lösen bis zum Rückfluss erhitzt. Farblose Kristalle wurden durch sehr langsames Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten (43.0 mg, 91 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$ 0.57 (t,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.0$  Hz, 1 H; CHCs), 0.43–1.62 (br, 6 H;  $\text{BH}_3$ ), 7.15 (s, Benzol), 7.31 (br, 12 H; *m*-Ph, *p*-Ph), 7.71 ppm (br, 8 H; *o*-Ph).  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$ 14.90 ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz, THF- $d_8$ , 20°C):  $\delta$ 15.3 (CHCs), Aromaten: 127.7, 128.4, 133.0, 143.4 ppm.

### Synthese von $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$ :

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2\cdot(\text{Toluol})$  (30.0 mg, 45.3  $\mu\text{mol}$ ) wurde zu einer Lösung von  $\text{CsOC}(\text{Me})_2\text{Et}$  (15.0 mg, 68.2  $\mu\text{mol}$ ) in 0.4 mL Hexan gegeben. Während die Reaktionsmischung 20 Min. lang geschüttelt wurde, fiel ein neuer oranger Feststoff aus. Zugabe von 0.1 mL THF führte zu einer orangenen Lösung. Nach Abkühlen der Lösung auf –27 °C bildeten sich farblose Kristalle von  $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$  (28.0 mg, 74 %). Auch hier war eine Elementaranalyse aus den oben bereits erwähnten Gründen nur bedingt möglich. Schmp: 118 °C (Zersetzung). Elementaranalyse (%) berechnet für  $\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{CsLi}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$  ( $M = 1537.44$ ): C 54.69, H 6.03; gefunden C 53.85, H 6.16.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):  $\delta$  0.37 (s, 18 H;  $\text{SiMe}_3$ ), 1.37 (m, 4 H; THF), 3.51 (m, 4 H; THF), 6.80 - 6.90 (br, 4 H; *p*-Ph), 6.99 - 7.10 (br, 8 H; *m*-Ph), 7.57 - 7.78 ppm (br, 8 H; *o*-Ph).  $^{31}\text{P}$  NMR (120 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):  $\delta$ 6.32 ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20°C):  $\delta$ 6.7 ( $\text{Me}_3\text{Si}$ ), 25.8 (THF), 67.8 (THF), 126.7 (*m*-Ph), 128.0 (*p*-Ph), 132.6 ppm (*o*-Ph).

**Synthese von  $(3\text{-Cs}_2)_2\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cs})_2\cdot(\text{THF})_4$ :**

$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLi}_2]_2\cdot(\text{C}_7\text{H}_8)$  (30.0 mg, 45.3  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{CsO}(\text{Me})_2\text{Et}$  (20.0 mg, 90.9  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 100  $\mu\text{L}$  THF gelöst. Nach der Zugabe von 400  $\mu\text{L}$  Hexan wurde die rote Lösung auf  $-27^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach 2.5 Monaten bei  $-27^\circ\text{C}$  konnten einheitliche, kleine, extrem luftempfindliche, rote Kristalle, die zur Messung einer Kristallstruktur geeignet waren, erhalten werden. Basierend auf der Zusammensetzung der Kristalle ( $(3\text{-Cs}_2)_2\cdot(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cs})_2\cdot(\text{THF})_4$ ), konnte die Ausbeute auf 60 % (15 mg) abgeschätzt werden.

Durch ESI-TOF-MS-Untersuchungen der hydrolysierten Mutterlauge einer frischen Reaktionsmischung konnte  $3\text{-H}_2$  als Hauptprodukt der Hydrolyse identifiziert werden. Positiv-Messung: exakte Masse  $[\text{M}+\text{H}^+] = 482.1809$ , gefunden 481.1853,  $\Delta = 0.0044$ ;  $[\text{M}+\text{Na}^+] = 503.1628$ , gefunden 503.1717,  $\Delta = 0.0089$ . Negativ-Messung: exakte Masse  $[\text{M}-\text{H}^+] = 479.1663$ , gefunden 479.1663,  $\Delta = 0.0000$ .

Die Bildung von Benzylcäsium als eines der Produkte kann durch Untersuchung der Reaktion in reinem THF- $d_8$  im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

**6.7 Literaturverzeichnis**

<sup>1</sup> Lambert, C.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1187 – 1199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129 – 1140.

<sup>2</sup> Marek, I.; Normant, J. F. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3241 – 3267.

<sup>3</sup> (a) West, R.; Rochow, E. G. *Naturwissenschaften* **1953**, *40*, 142. (b) West, R.; Rochow, E. G. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1739 – 1742; (c) Wittig, G.; Harborth, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, *77*, 306 – 314. (d) Ziegler, K.; Nagel, K.; Patheiger, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 345 – 351.

<sup>4</sup> Stucky, G. D.; Eddy, M. M.; Harrison, W. H.; Lagow, R.; Kawa, H.; Cox, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2425 – 2427.

<sup>5</sup> Für geminale dilithiierte organische Spezies, die keinen anderen anionischen Liganden oder kein anderes Metallkation beinhalten: (a) Zarges, W.; Marsch, M.; Harms, K.; Boche, G. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1307 – 1311. (b) Kasani, A.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1580 – 1582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483 – 1484. (c) Ong, C. M.; Stephan, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939 – 2940. (d) Linti, G.; Rodig, A.; Pritzkow, H. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4685 – 4687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4503 – 4506. (e) Demange, M.; Boubekur, L.; Auffrant, A.; Mézailles, N.; Ricard, L.; Le Goff, X.; Le Floch, P. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1745 – 1754. (f) Cantat, T.; Ricard, L.; Le Floch, P.; Mézailles, N. *Organometallics* **2006**, *25*, 4965 – 4976.

<sup>6</sup> (a) Klobukowski, M.; Decker, S. A.; Lovallo, C. C.; Cavell, R. G. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *536*, 189 – 194. (b) Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676 – 14684. (c) Liddle, S. T.; McMaster, J.; Green, J. C.; Arnold, P. L. *Chem. Commun.* **2008**, 1747 – 1749.

<sup>7</sup> Hull, K. L.; Noll, B. C.; Henderson, K. W. *Organometallics* **2006**, *25*, 4072 – 4074.

- <sup>8</sup> Hull, K. L.; Carmichael, I.; Noll, B. C.; Henderson, K. W. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3939 – 3953.
- <sup>9</sup> (a) Hoffmann, D.; Bauer, W.; Schleyer, P. v. R.; Pieper, U.; Stalke, D. *Organometallics* **1993**, *12*, 1193 – 1200. (b) Eaborn, C.; Clegg, W.; Hitchcock, P. B.; Hopman, M.; Izod, K.; O'Shaughnessy, P. N.; Smith, J. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4728 – 4738. (c) Neander, S.; Körnich, J.; Olbrich, F. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *656*, 89 – 96. (d) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Smith, J. D.; Zhang, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 1190 – 1193. (e) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Izod, K.; Smith, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 687 – 688. (f) Boesveld, W. M.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Liu, D.-S.; Tian, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 4030 – 4035. (g) Quisenberry, K. T.; Gren, C. K.; White, R. E.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 4354 – 4356. (h) Izod, K.; Wills, C.; Clegg, W.; Harrington, R. W. *Organometallics* **2006**, *25*, 5326 – 5332 (i) Harder, S.; Prosenc, M. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 97 – 99.
- <sup>10</sup> Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 5501 – 5506.
- <sup>11</sup> (a) Lochmann, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1115 – 1126. (b) Mongin, F.; Maggi, R.; Schlosser, M. *Chimia* **1996**, *50*, 650 – 652. (c) Kremer, T.; Harder, S.; Junge, M.; Schleyer, P. v. R. *Organometallics* **1996**, *15*, 585 – 595.
- <sup>12</sup> (a) Collins, J. B.; Dill, J. D.; Jemmis, E. D.; Apeloig, Y.; Schleyer, P. v. R.; Seeger, R.; Pople, J. J. *Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419 – 5427. (b) Laidig, W. D.; Schaefer III, H. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5972 – 5973. (c) Jemmis, E. D.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 327 – 335. (d) Bachrach, S. M.; Streitwieser, Jr., A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5818 – 5824.
- <sup>13</sup> (a) Feil, F.; Harder, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 5010 – 5015. (b) Quisenberry, K. T.; Gren, C. K.; White, R. E.; Hanusa, T. P.; Brennessel, W. W. *Organometallics* **2007**, *26*, 4354 – 4356.
- <sup>14</sup> (a) Eaborn, C.; Hitchcock, P. B.; Izod, K.; Smith, J. D. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 756 – 757; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 687 – 688. (b) Alexander, J. S.; Allis, D. G.; Hudson, B. S.; Ruhlandt-Senge, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15002 – 15003.
- <sup>15</sup> (a) Steiner, A.; Stalke, D. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977 – 1981. (b) Izod, K.; Clegg, W.; Liddle, S. T. *Organometallics* **2001**, *20*, 367 – 369.
- <sup>16</sup> Harder, S.; Prosenc, M. H. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 101 – 103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 97 – 99.
- <sup>17</sup> Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrla, B.; Schubert, U. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 557 – 558; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 555 – 556.
- <sup>18</sup> Hoffmann, D.; Bauer, W.; Hampel, F.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Schleyer, P. v. R.; Otto, P.; Pieper, U.; Stalke, D.; Wright, D. S.; Snaith, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528 – 536.
- <sup>19</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- <sup>20</sup> Appel, R.; Ruppert, I. *Z. Allg. Anorg. Chem.* **1974**, *406*, 131.
- <sup>21</sup> Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Brés, P.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4247.
- <sup>22</sup> Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 178.



# 7. Kapitel

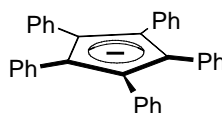
## Metalloen-Komplexe der schwereren Erdalkalimetalle Strontium und Barium mit extrem sperrigen Substituenten

### 7.1 Einführung

Die Einführung des Cyclopentadienyl-Anions ( $\text{Cp}^-$ , (1)) als Ligand gilt in der metallorganischen Chemie als Meilenstein.<sup>1</sup> Die Synthese einer Vielzahl an stabilisierten Sandwich- und Halb-Sandwich-Komplexen wurde somit ermöglicht.<sup>2</sup> Auch die Chemie der Hauptgruppenmetalle wurde durch die Einführung dieses kompakten, elektronenreichen Liganden beeinflusst.<sup>3</sup> Hierbei wurden die annähernd grenzenlosen Möglichkeiten der Funktionalisierung des Cp-Liganden ausgenutzt.<sup>4-6</sup>

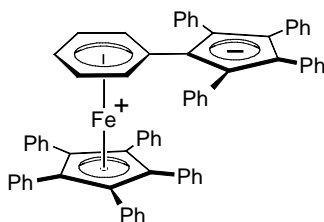


1

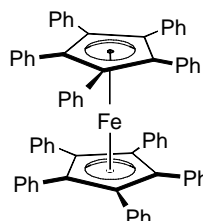


2

Besonders sterisch anspruchsvolle Substituenten können einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Cyclopentadienyl-Metall-Komplexes haben.<sup>5,6</sup> Der Pentaphenylcyclopentadienyl-Ligand ( $\text{Ph}_5\text{Cp}^-$ , (2)) hat zum Beispiel einen stabilisierenden Einfluss auf den Nickelocen-Sandwich-Komplex und ist im Gegensatz zum  $\text{Cp}_2\text{Ni}$  diamagnetisch.<sup>7</sup> Der enorme sterische Anspruch des  $\text{Ph}_5\text{Cp}$ -Liganden ermöglichte die Isolierung des Stannocens ( $\text{Ph}_2\text{Cp}_2$ )Sn mit parallelen Cp-Ringen.<sup>8</sup> Die Isolierung von zwei unterschiedlichen Konstitutionsisomeren des  $(\text{Ph}_5\text{Cp}_2)\text{Fe}$  ( $\eta^6$ -gebundener Phenylrest (3),  $\eta^5$ -gebundenes Cyclopentadienyl (4)) demonstriert die enorme Sperrigkeit des  $\text{Ph}_5\text{Cp}$ -Liganden.<sup>9</sup>

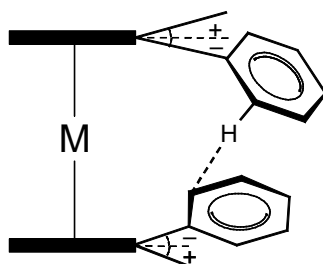


3



4

$\text{Ph}_5\text{CpH}$  wurde bisher nur sehr wenig in der Metallocen-Chemie eingesetzt, obwohl es sowohl kommerziell erhältlich als auch sehr leicht herzustellen ist.<sup>6</sup> Dies ist darauf zurückzuführen, dass die meisten Komplexe aufgrund der Starrheit des Liganden und der hohen Symmetrie der Komplexe vollkommen unlöslich sind. Da die schlechte Löslichkeit ein extremer Nachteil ist, wurden erfolgreiche Versuche unternommen diese durch entsprechende Substitutionen an den Phenyl-Ringen zu erhöhen.<sup>10,11</sup> Harder *et al.* berichteten kürzlich von einer Serie von Metallocenen mit dem sterisch stark anspruchsvollen Liganden  $(4\text{-}n\text{Bu-C}_6\text{H}_4)_5\text{Cp}$  (im Weiteren als  $\text{Cp}^{\text{BIG}}$  bezeichnet):  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Yb}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}$ .<sup>11</sup> Aufgrund der Vielzahl an flexiblen *n*Butyl-Substituenten sind diese Komplexe bereits in apolaren Lösungsmitteln wie Pentan gut löslich. Detaillierte Untersuchungen des chemischen Verhaltens und der Strukturen dieser Komplexe haben gezeigt, dass diese sterisch überladenen Metallocene erstaunlicherweise sehr stabil sind. Anstelle der erwarteten Ligand-Ligand-Abstoßung, wurde ein Netzwerk von anziehenden  $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wechselwirkungen zwischen den Liganden beobachtet (Abb. 7.1).



**Abb. 7.1:**  $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wechselwirkungen zwischen den Cp-Liganden in  $(\text{Ar}_5\text{Cp})_2\text{M}$ .

In allen Metallocen-Komplexen sind die Aryl-Substituenten typischerweise aus der Cp-Ebene abgewinkelt. Für kleine Metalle wird eine Abwinklung vom Metall weg beobachtet (hier mit + gekennzeichnet, Abb. 7.1). Bei größeren Metallen beobachtet man hingegen eine Abwinklung zum Metall (hier mit – bezeichnet).

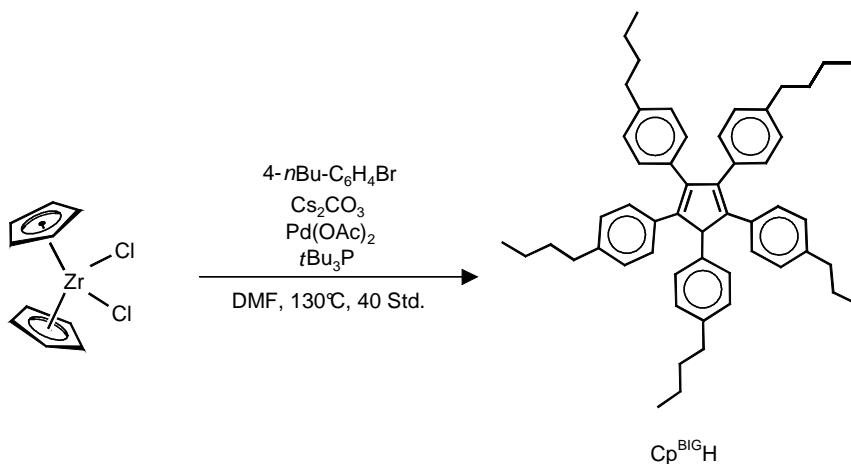
Derartige, nicht klassische Wasserstoff-Brückenbindungen sind generell schwach (schätzungsweise 3–5 kcal/mol). Da im Komplex allerdings zehn dieser Bindungen vorhanden sind, können diese wesentlich zur Stabilisierung beitragen. Bemerkenswert ist, dass das Samarocen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}$  aus einem  $\text{Sm(III)}$ -Precursor durch spontane Reduktion entsteht, dies ist aufgrund des Redoxpotentials  $E_{1/2} \text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+} = -1.55 \text{ V}$  sehr erstaunlich.<sup>12</sup>



Nach der Isolierung von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ca}$  stellte sich die Fragen, ob es auch möglich ist Komplexe mit den schwereren Homologen Strontium und Barium herzustellen und zu charakterisieren. Können auch bei solch großen Metallen (vor allem beim Barium)  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wechselwirkungen beobachtet werden?

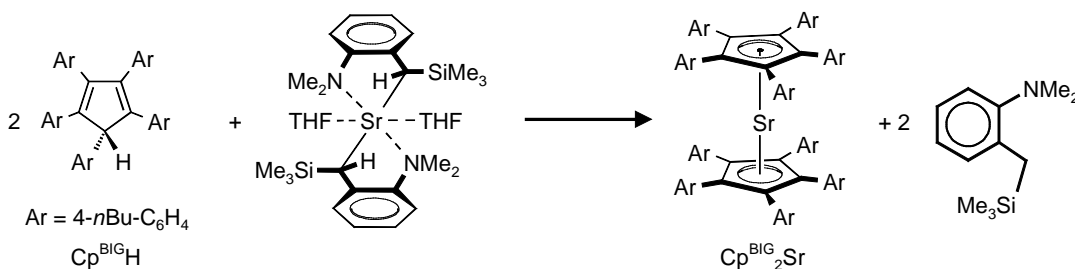
## 7.2 Synthese und Struktur von $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$ und $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$

Das sterisch stark anspruchsvolle Cyclopentadien  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$  wurde erstmals von Schumann *et al.* hergestellt.<sup>10b</sup> Praktischerweise erfolgte die Herstellung dieses Liganden analog zur von Dyker *et al.*<sup>10c</sup> vorgestellten Eintopf-Synthese für pentaaryl-substituierte Cyclopentadien-Liganden (Schema 7. 1).



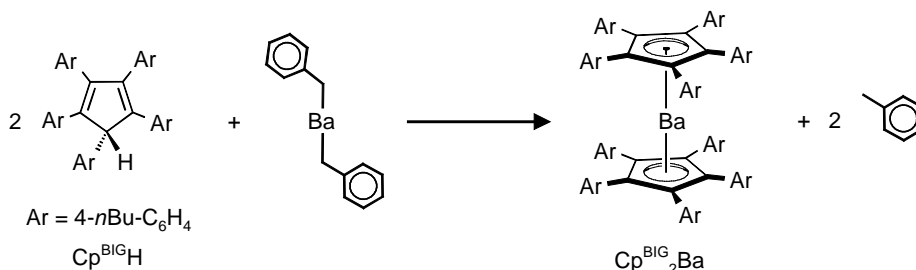
**Schema 7. 1:** Synthese von  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$ .

Die Reaktion der starken Organostrontium-Base  $(2\text{-Me}_2\text{N-}\alpha\text{-Me}_3\text{Si-Benzyl})_2\text{Sr}\cdot(\text{THF})_2$ <sup>13</sup> mit zwei Äquiv.  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$  in Benzol ist zwar langsam, aber nach 72 Stunden bei 60 °C kann eine vollständige Umsetzung beobachtet werden (Schema 7.2).



**Schema 7.2:** Synthese von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$ .

Frühere Versuche  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$  zu synthetisieren waren erfolglos,<sup>14</sup>  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  allerdings ist durch die Reaktion von  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$  mit der stärksten bekannten Organobarium-Base Dibenzylbarium<sup>15</sup> in Benzol (60 °C, 2 Std.) einfach herzustellen (Schema 7.3).

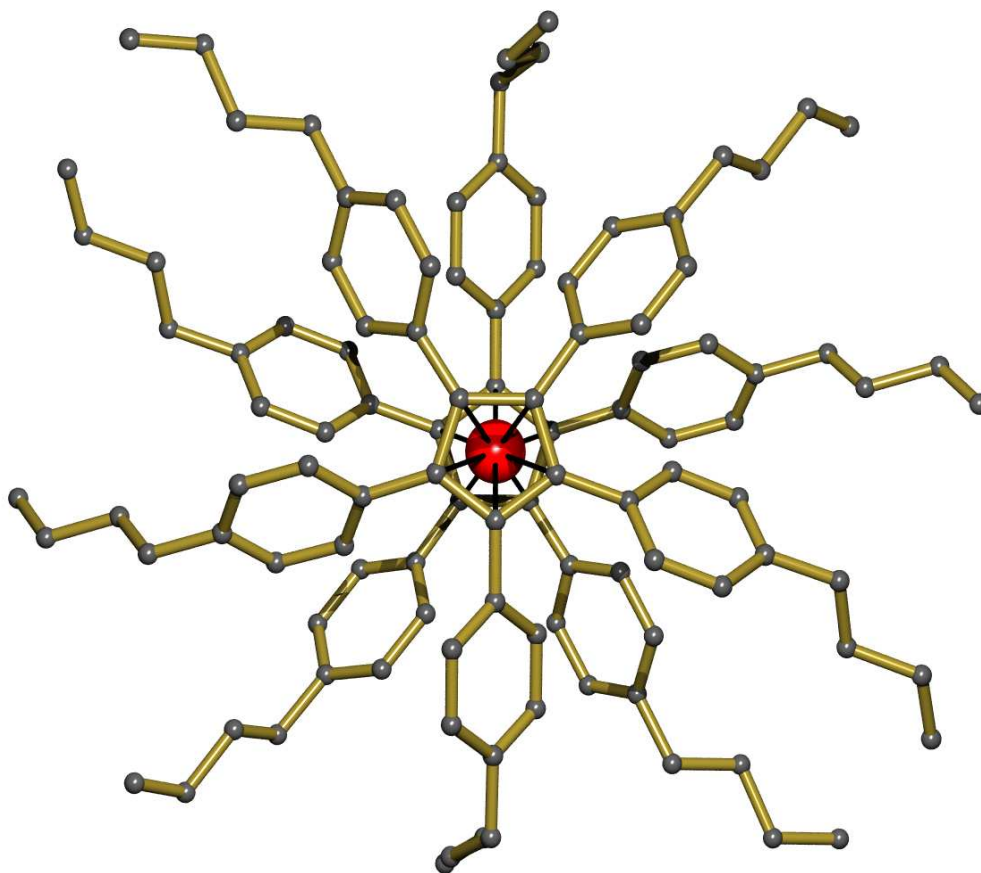


**Schema 7.3:** Synthese von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$ .

Die Deprotonierung von  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}$  mit Dibenzylbarium verlief sehr viel schneller als mit  $(2\text{-Me}_2\text{N-}\alpha\text{-Me}_3\text{Si-benzyl})_2\text{Sr}\cdot(\text{THF})_2$ . Ein vollständiger Umsatz wurde schon nach zwei Stunden erreicht. Der große Unterschied in den Reaktionszeiten ist auf zwei Faktoren zurückzuführen:

1. Das Benzyl-Anion ist eine sehr viel stärkere Base als das 2-Me<sub>2</sub>N- $\alpha$ -Me<sub>3</sub>Si-Benzyl-Anion.
2. Barium Komplexe sind aufgrund der höheren Ionizität und geringeren Metall-Kohlenstoff-Bindungsdissoziationsenergie generell reaktiver als ihre Strontium-Analoga.

Sowohl das Strontocen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  als auch das Barocen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  sind gut in Alkanen löslich und können aus Pentan bzw. Hexan umkristallisiert werden. Beide kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe  $P\bar{1}$  und weisen sehr ähnliche Zellparameter auf. Ihre Kristallstrukturen sind isomorph zu den Ca-, Yb- und Sm-Analoga.<sup>11</sup> Die Metallocene sind kristallographisch centrosymmetrisch (die Metalle liegen auf einem Inversionszentrum) und sollten als hochsymmetrische Sandwich-Komplexe mit koplanaren Cyclopentadienyl-Liganden, welche in gestaffelter Konformation vorliegen, betrachtet werden (Abb. 7.2).



**Abb. 7.2:** Kristallstruktur von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$ . Zur besseren Übersicht wurden alle Wasserstoffatome weg gelassen. Das Metall liegt auf einem Inversionszentrum. Die Kristallstruktur von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  ist isomorph.

**Tabelle 7.1:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und –winkel (°) für  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{M}$ . Mittelwerte in eckigen Klammern.

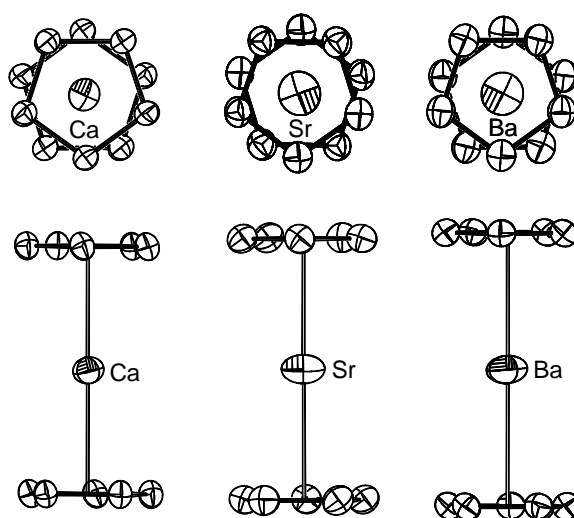
M =	Ca	Sr	Ba
M–C	2.634(1) - 2.661(1) [2.651(1)]	2.783(2) - 2.797(2) [2.790(2)]	2.925(2) - 2.933(2) [2.929(2)]
M–Cp <sub>Center</sub>	2.3561(4)	2.513(1)	2.667(1)
H...C (in C–H...C)	2.51 - 2.65 [2.58]	2.62 - 2.76 [2.69]	2.74 - 2.89 [2.81]
∠C–H...C	153 - 159 [155]	150 - 156 [152]	146 - 152 [149]

Beide Strukturen zeigen, innerhalb der Standardabweichung, nahezu perfekte ( $\eta^5$ )Cp–Metall-Bindungen (Tabelle 7.1). Die Differenz zwischen den Cp<sub>center</sub>–M-Abständen in den Calcocen- und Strontocen-Komplexen beträgt 0.157(1) Å. Sie ist somit nur etwas größer als der Unterschied von 0.13 Å zwischen ihren Ionenradien ( $\text{Ca}^{2+}$  0.99,  $\text{Sr}^{2+}$  1.12 Å). In den Strontocen und Barocen-Komplexen beträgt die Differenz zwischen den Cp<sub>center</sub>–M-Abständen 0.154(1) Å und ist somit deutlich geringer als der Unterschied von 0.22 Å in den Ionenradien ( $\text{Ba}^{2+}$

1.34 Å). Dies wird auf die bereits erwähnten anziehenden Kräfte zwischen den Liganden zurückgeführt. Deacon *et al.* veröffentlichten vor kurzem die Struktur von  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$ .<sup>16</sup> Sie besitzt ebenfalls parallel angeordnete Cp-Ringe und weist mit 2.910(2) - 2.951(2) Å ähnliche Ba–C-Abstände wie  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  (2.925(2) - 2.933(2) Å) auf.

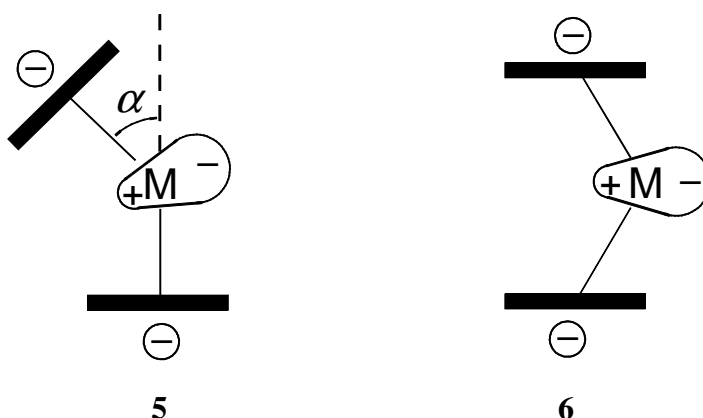
Obwohl die Metallocene der schwereren Erdalkalimetalle bevorzugt eine gewinkelte Konformation aufweisen,<sup>3b-c,17</sup> wird selbst für das Barocen, aufgrund des enormen sterischen Anspruchs des  $\text{Cp}^{\text{BIG}}$ -Liganden, eine Linearisierung beobachtet. Mit  $(i\text{Pr}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$  ist noch ein weiterer Barocen-Komplex mit koplanaren Liganden bekannt.<sup>18</sup>

Sowohl das  $\text{Sr}^{2+}$  als auch das  $\text{Ba}^{2+}$ -Ion zeigen in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{M}$  erhebliche Fehlordnungen in einer Ebene, welche koplanar zu den Cp-Ringen sind (Abb. 7.3). Diese Beobachtung wurde auch für  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$  gemacht. Die ORTEP-Plots von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  zeigen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Metallatome stark anisotrop ist. Im Gegensatz zum Calcium gibt es eine hohe Beweglichkeit der Metalle in einer Ebene parallel zu den  $\text{Cp}^{\text{BIG}}$ -Liganden. Diese für Schwermetalle ungewöhnliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die am besten als abgeplattetes Rotationselipsoid (Sphäroid) beschrieben werden kann, scheint mit der Atomgröße zuzunehmen (Sr:  $U_{\text{eq}} = 0.057$ ; Ba:  $U_{\text{eq}} = 0.056$ , Ba in  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$ :  $U_{\text{eq}} = 0.038$ , der Wert für  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$  ist aufgrund der niedrigeren Messtemperatur von  $-150^\circ\text{C}$  geringer). Eine ähnliche Delokalisierung wurde für das Metallkation im Ytterbocen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Yb}$  ( $U_{\text{eq}} = 0.058$ ) und im Samarocen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sm}$  ( $U_{\text{eq}} = 0.076$ ), allerdings nicht für das Calcocen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ca}$  ( $U_{\text{eq}} = 0.034$ ), beobachtet.<sup>11</sup>



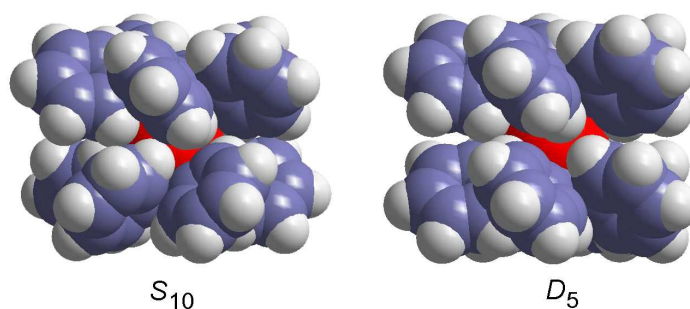
**Abb. 7.3:** ORTEP-Plots (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) für Teilstrukturen von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ca}$ ,  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$ . Draufsicht und Seitenansicht.

Diese Fehlordnung vom Metall in einer Ebene parallel zu den Cp-Liganden scheint mit einer Polarisierung des Metalls im Zusammenhang zu stehen. Durch induzierte Polarisierung des Metallzentrums in Metallocenen wurde auch der Zusammenhang zwischen dem Bindungswinkel  $\alpha$  (**5**) und der Größe des Metallkations erklärt.<sup>3b-c,17</sup> Deshalb können die Komplexe  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{M}$  als gewinkelte Metallocene mit parallelen Cp-Ringen (**6**) betrachtet werden. Die induzierte Polarisierung der Elektronen des Metallzentrums führt in beiden Metallocenen (**5**) und (**6**) zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Cp-Ringen und dem Metallkation.



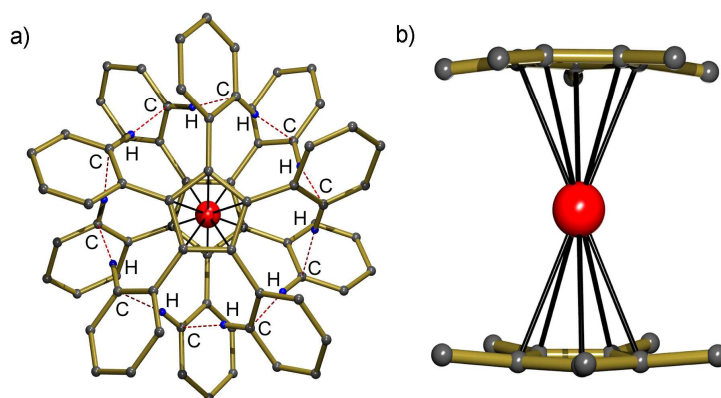
Der  $\text{Ph}_5\text{Cp}$ -Ligand kann als chiraler Propeller betrachtet werden. Die hier vorgestellten  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{M}$ -Metallocene weisen entgegengesetzte Chiralität auf. Die beiden Propeller greifen wie Zahnräder ineinander. Daraus ergibt sich ein achirales *meso*-Isomer von ungewöhnlich hoher  $S_{10}$  Punkt-Symmetrie. Das alternative chirale *rac*-Isomer, für das zwei Enantiomere formuliert werden können, würde  $D_5$ -Symmetrie besitzen (Abb. 7.4, ähnliche Isomere wurden für den Metallocen-Komplex  $(\text{iPr}_5\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Sn}$  diskutiert).<sup>19</sup>

Interessanterweise kristallisieren bisher alle pentaarylierten Metallocene als  $S_{10}$  *meso*-Isomer.<sup>8,9,20</sup> Die beiden Isomere unterscheiden sich in der Orientierung der Phenyl-Substituenten zum jeweils gegenüberliegenden Liganden. In den  $S_{10}$ -symmetrischen Metallocenen wechselwirken die Phenyl-Ringe miteinander, indem sie sich rechtwinklig zueinander orientieren. Im  $D_5$ -Isomer hingegen zeigen die Phenyl-Substituenten Interaktionen zwischen parallel zueinander ausgerichteten Ringen.



**Abb. 7.4:** Achirales *meso*-Isomer mit  $S_{10}$ -Symmetrie und eines der beiden möglichen chiralen *rac*-Isomeren mit  $D_5$ -Symmetrie.

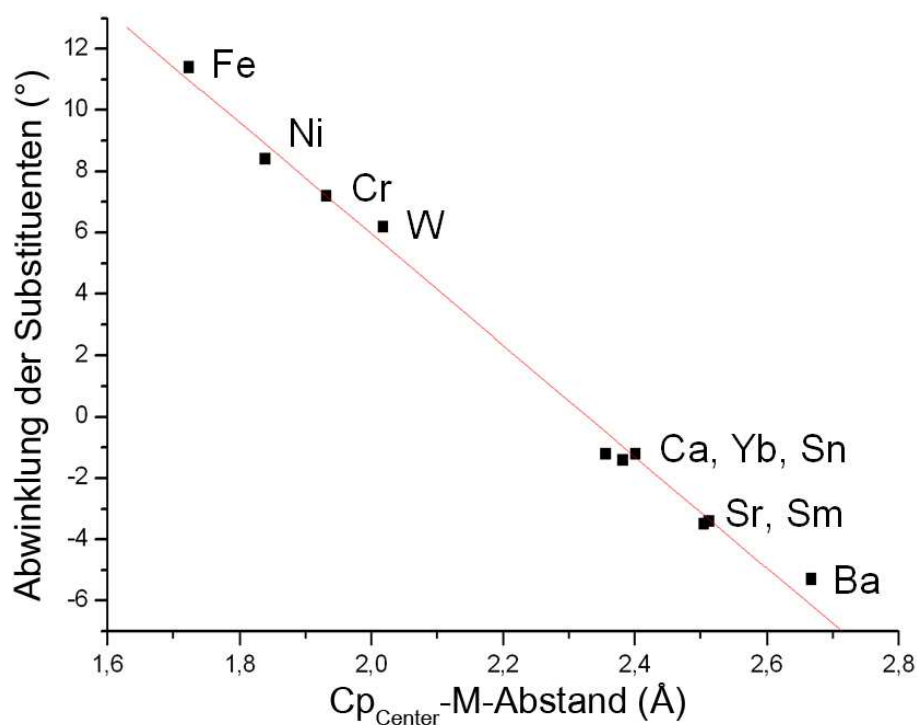
Aufgrund eines Netzwerkes von C–H $\cdots$ C( $\pi$ )-Wechselwirkungen scheint die  $S_{10}$ -symmetrische Geometrie hier bevorzugt zu sein (Abb. 7.5a). Obwohl diese Netzwerke bisher nicht bemerkt wurden, wiesen Harder *et al.* kürzlich auf diese Interaktionen für einige neutrale und kationische Metallocen-Sandwich-Komplexe hin, die den pentaaryl-substituierten Cp-Liganden enthalten.<sup>11</sup> Harder *et al.* fanden heraus, dass diese Wechselwirkungen, besonders für kleine Metalle, zu sehr kurzen Cp<sub>Center</sub>–M-Bindungen führen. (Ph<sub>5</sub>Cp)<sub>2</sub>Fe weist einen durchschnittlichen H $\cdots$ C-Abstand von 2.41 Å auf,<sup>21</sup> ein H $\cdots$ C-Kontakt der sehr viel kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von C und H (2.90 Å) ist. Die C $\cdots$ H-Abstände und C–H $\cdots$ C-Bindungswinkel zwischen den beiden Cp<sup>BIG</sup>-Liganden sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.



**Abb. 7.5:** (a) Netzwerk der C–H $\cdots$ C( $\pi$ )-Wasserstoffbrückenbindungen in einer Teilstruktur von (Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>Ca. Das Metall liegt auf einem Inversionszentrum. (b) Ansicht einer Teilstruktur von (Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>Ba. Die starke Abwinkelung der Aryl-Substituenten an den Cp-Ringen zum Metall hin ist zu sehen.

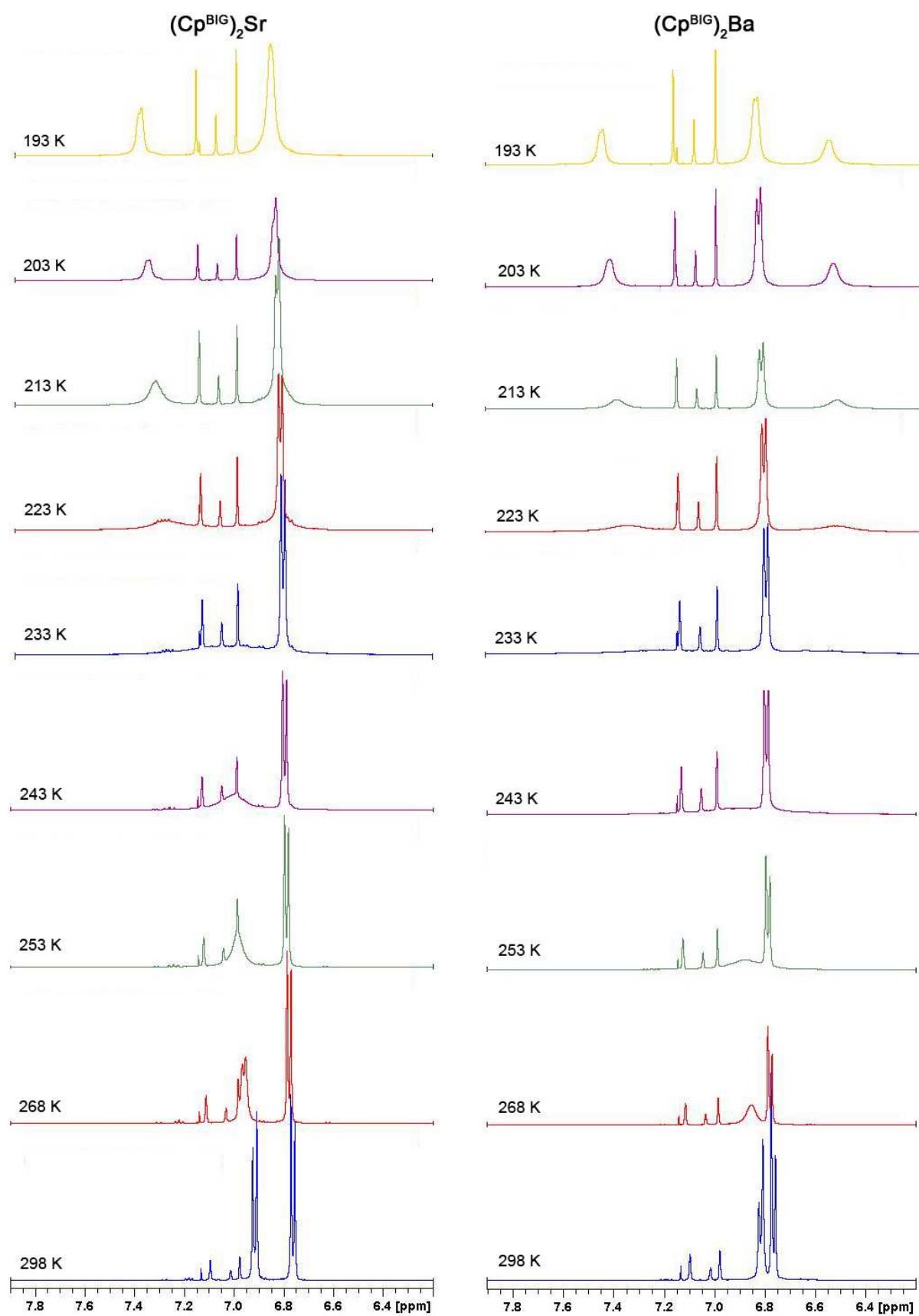
Obwohl die C $\cdots$ H-Abstände mit steigender Metallgröße zunehmen (Ca $\rightarrow$ Sr: 0.11 Å; Sr $\rightarrow$ Ba: 0.12 Å), sind diese doch sehr viel geringer als die Abstandszunahme zwischen den Cp-Ringen (Ca $\rightarrow$ Sr: 0.314 Å; Sr $\rightarrow$ Ba: 0.308 Å). Dies kann mit der gleichzeitigen Zunahme der

Bindungswinkel der Aryl-Substituenten aus der Cp-Ebene zum Metall hin erklärt werden (siehe Abb. 7.1). Für  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  wird ein Bindungswinkel von  $-3.2(4)^\circ$  beobachtet. Für  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  beträgt dieser Winkel  $-5.3(2)^\circ$  (Abb. 7.5b). Untersuchungen solcher Abwinklungen in anderen Metallocen-Sandwich-Komplexen, die den pentaarylierten Cp-Liganden beinhalten, zeigen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Bindungswinkel und dem  $\text{Cp}_{\text{Center}}\text{-M}$ -Abstand besteht (Abb. 7.6). Die Beobachtung des stark negativen Bindungswinkels in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  ist ein klarer Beweis für anziehende Kräfte zwischen den Liganden. Die Substituenten in sterisch anspruchsvollen Metallocenen biegen sich normalerweise immer vom Metallzentrum weg. In  $(i\text{Pr}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$  zum Beispiel wird ein durchschnittlicher Bindungswinkel von  $+5.1(2)^\circ$  beobachtet.



**Abb. 7.6:** Der Graph zeigt den linearen Zusammenhang zwischen Abwinklung der Substituenten der Cp-Ringe und  $\text{Cp}_{\text{Center}}\text{-M}$ -Abstand. Negative Winkel sind dabei als Abwinklung zum Metall hin definiert.

Ein weiterer Beweis für anziehende  $\text{Ar}_5\text{Cp}\cdots\text{CpAr}_5$ -Wechselwirkungen sind die relativ kurzen  $\text{M-C}$ -Abstände. Die Werte (Tabelle 7.1) sind sehr gut mit den in den korrespondierenden  $\text{Cp}^*_2\text{M}$ -Komplexen (Ca:  $2.64(1)$  Å, Ba:  $2.99(1)$  Å)<sup>17b</sup> vergleichbar. Für Calcium wurde dies schon früher erwähnt.<sup>11</sup> Obwohl keine strukturellen Daten für  $\text{Cp}^*_2\text{Sr}$  bekannt sind, sind die  $\text{Sr-C}$ -Abstände in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  doch ähnlich zu denen in  $\text{Cp}^*_2\text{Eu}$  ( $2.79(1)$  Å) und  $\text{Cp}^*_2\text{Sm}$  ( $2.79(1)$  Å). Die beiden zuletzt genannten Komplexe sollten annähernd mit  $\text{Cp}^*_2\text{Sr}$  iso-



**Abb. 7.7:** Aromatenbereich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen.



strukturell sein (Ionenradien:  $\text{Eu}^{2+}$ : 1.10 Å,  $\text{Sm}^{2+}$ : 1.11 Å).<sup>22</sup> Da der  $\text{Cp}^{\text{BIG}}$ -Ligand jedoch sterisch sehr viel anspruchsvoller als der  $\text{Cp}^*$ -Ligand ist, sind die  $\text{Cp-M}$ -Abstände in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{M}$  kürzer als erwartet. Die durchschnittliche  $\text{Ba-C}$ -Bindung in  $(i\text{Pr}_5\text{Cp})_2\text{Ba}$  ist mit 2.997(4) Å<sup>18</sup> deutlich länger als die in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$ . Deacon *et al.* berichteten jüngst ebenfalls über eine ähnlich Verkürzung der Bindungsabstände bei  $(\text{Ph}_5\text{Cp})_2\text{Yb}$ , welches sehr kurze  $\text{Cp-M}$ -Bindungen aufweist.<sup>16</sup>

Es wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen für  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  in Toluol- $d_8$  durchgeführt (Abb. 7.7). Kühlt man die Lösungen ab, so kann die Rotation der Phenylring eingefroren werden. Aufgrund der  $\text{C-H}\cdots\text{C}(\pi)$ -Wechselwirkungen ist diese Rotation dann nicht mehr möglich. Die Aktivierungsenergie für diese Rotation der Aryl-Ringe ist für den Barium-Komplex ( $\Delta G^\ddagger = 9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{coal}} = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) geringfügig niedriger als für  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  ( $\Delta G^\ddagger = 10.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{coal}} = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Für  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Yb}$  wurde eine sehr ähnliche Aktivierungsenergie von  $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  gefunden ( $T_{\text{coal}} = -50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Da die Ionenradien von Ca und Yb nahezu identisch sind ( $\text{Ca}^{2+}$ : 1.00 Å,  $\text{Yb}^{2+}$ : 1.02 Å), sollte dies auch dem Wert von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ca}$  entsprechen. Somit variieren die Werte für die Aktivierungsenergie der Rotation für die Verbindungen  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Yb}$ ) praktisch nicht. Bei Ionen mit kleineren Radien sollte die Aktivierungsenergie allerdings steigen.

### 7.3 Schlussfolgerungen

Die Metallocene  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  kristallisieren als centrosymmetrische Sandwich-Komplexe mit perfekt parallelen  $\text{Cp}$ -Liganden. In beiden Strukturen konnten schwache, anziehende Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Cp}$ -Liganden beobachtet werden. Dies kann auf einen linearen Zusammenhang zwischen Metallgröße und der Abwinklung der Substituenten an den  $\text{Cp}$ -Ringen aus der Ebene zurückgeführt werden. Durch die Anziehung zwischen den  $\text{Cp}$ -Ringen kommt es zu  $\text{Cp-M}$ -Abständen die kürzer als erwartet sind. Sowohl in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  als auch in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  werden für die Metalle überraschend hohe Auslenkungsparameter (displacement factors) parallel zur Ebene der  $\text{Cp}$ -Ringe beobachtet. Diese Asymmetrie kann auf induzierte Polarisierung der Elektronen des Metallzentrums zurückgeführt werden.

## 7.4 Experimenteller Teil

Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt:  $\text{Cp}^{\text{BIG}}\text{H}^{10\text{b-c},11}$ , (2-Me<sub>2</sub>N- $\alpha$ -Me<sub>3</sub>Si-benzyl)<sub>2</sub>Sr·(THF)<sub>2</sub><sup>13</sup> und Dibenzylbarium.<sup>15</sup>

### (Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>Sr:

(2-Me<sub>2</sub>N- $\alpha$ -Me<sub>3</sub>Si-benzyl)<sub>2</sub>Sr·(THF)<sub>2</sub> (15.7 mg, 24.4  $\mu\text{mol}$ ) und Cp<sup>BIG</sup>H (34.9 mg, 48.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und für 72 Std. auf 60 °C erhitzt. Nachdem das gesamte Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen war, wurde der Rückstand in Pentan gelöst. Nach langsamen Abkühlen der Lösung auf –28 °C wurden farblose Kristalle (31.0 mg, 83 %) erhalten.

Schmp: 188 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>110</sub>H<sub>130</sub>Sr ( $M = 1539.83$ ): C 85.80; H 8.51. Gefunden: C 85.52; H 8.61 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  0.89 (t, 30H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.27 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 2.46 (t, 20H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, 20H, Aryl), 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.9 Hz, 20H, Aryl). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  14.2, 22.7, 34.3, 35.7, 124.0, 128.7, 131.6, 134.7, 139.0.

### (Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>Ba:

Dibenzylbarium (9.5 mg, 28.7  $\mu\text{mol}$ ) und Cp<sup>BIG</sup>H (44.3 mg, 60.9  $\mu\text{mol}$ ) wurden in 0.5 mL Benzol gelöst und für 2 Std. auf 60 °C erhitzt. Verbliebende Feststoffe wurden durch Zentrifugation abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum abgezogen. Der braune Rückstand wurde aus heißem Hexan umkristallisiert. Es wurden farblose Kristalle erhalten (33.0 mg, 68 %).

Schmp: 193 °C. Elementaranalyse (%) berechnet für C<sub>110</sub>H<sub>130</sub>Ba ( $M = 1589.54$ ): C 83.12; H 8.24. Gefunden: C 82.76; H 8.13. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  0.90 (t, 30H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (t, 20H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.83 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 20H, Aryl), 6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 8.0 Hz, 20H, Aryl). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 20 °C):  $\delta$  14.2, 23.0, 34.3, 35.8, 124.4, 129.0, 131.0, 135.2, 139.7.

## 7.5 Literaturverzeichnis

<sup>1</sup> (a) Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, 168, 1039. (b) Miller, S.A.; Tebboth, J. A.; Tremaine J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632. (c) Fischer, E. O.; Pfab W. *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7,

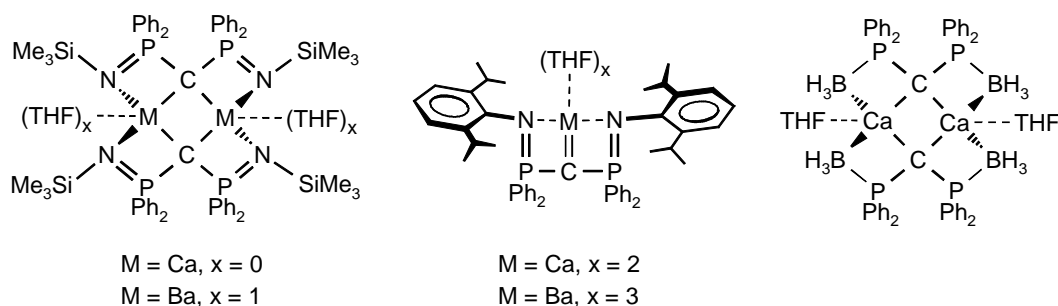
377. (d) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- <sup>2</sup> (a) Rosenberg, H. *Method. Chim.* **1976**, *8*, 500. (b) Butler, I.R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *32*, 375. (c) Coville, N. J.; Du Plooy K. E.; Pickl, W. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *116*, 1.
- <sup>3</sup> (a) Jutzi, P. *Chemie in Unserer Zeit* **1999**, *33*(6), 342. (b) Jutzi, P.; Burford, N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969. (c) Burke, D. J.; Hanusa, T. P. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 41. (d) Hanusa, T. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2559. (e) Schumann, H. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 813. (f) Harder, S. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17. Siehe auch: Erratum, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *199*, 331.
- <sup>4</sup> (a) Halterman, R. L. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965. (b) Müller, C.; Vos, D.; Jutzi, P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 127.
- <sup>5</sup> King, R. B. *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *20*, 155.
- <sup>6</sup> Janiak, C.; Schumann, H. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291.
- <sup>7</sup> Schott, A.; Schott, H.; Wilke, G.; Brandt, J.; Hoberg, H.; Hoffmann, E. G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 508.
- <sup>8</sup> Heeg, M. J.; Janiak, C.; Zuckerman, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4259.
- <sup>9</sup> (a) Field, L. D.; Hambley, T. W.; Humphrey, P. A.; Masters, A. F.; Turner, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4618. (b) Schumann, H.; Lentz, A.; Weimann, R.; Pickardt, J. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 1731.
- <sup>10</sup> (a) Lowack, R. H.; Peter, K.; Vollhardt, C. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 25. (b) Schumann, H.; Lentz, A. *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1717. (c) Dyker, G.; Heiermann, J.; Miura, M.; Inoh, J.-I.; Pivsa-Art, S.; Satoh, T.; Nomura, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3426.
- <sup>11</sup> Ruspic, C.; Moss, J. R.; Schürmann, M.; Harder, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2121.
- <sup>12</sup> Morss, L. R. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 827.
- <sup>13</sup> Feil, F.; Harder, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 4616.
- <sup>14</sup> Tanner, P. S.; Hanusa, T. P. *Polyhedron* **1994**, *13*, 2417.
- <sup>15</sup> Weeber, A.; Harder, S.; Brintzinger, H.H.; Knoll, K. *Organometallics* **2000**, *19*, 1325.
- <sup>16</sup> Deacon, G. B.; Forsyth, C. M.; Jaroschik, F.; Junk, P. C.; Kay, D. L.; Maschmeyer, T.; Masters, A. F.; Wang, J.; Field, L. D. *Organometallics* **2008**, *27*, 4772.
- <sup>17</sup> (a) Andersen, R. A.; Boncella, J. M.; Burns, C. J.; Blom, R.; Haaland, A.; Volden, H. V. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, C49. (b) Williams, R. A.; Hanusa, T. P.; Huffman, J. C. *Organometallics* **1990**, *9*, 1128. (c) Kaupp, M.; Schleyer, P. v. R.; Dolg, M.; Stoll, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8202. (d) Hollis, T. K.; Burdett, J. K.; Bosnich, B. *Organometallics* **1993**, *12*, 3385. (e) Schultz, M.; Burns, C. J.; Schwartz, D. J.; Andersen, R. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 781. (f) Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4270.
- <sup>18</sup> Sitzmann, H.; Dezember T.; Ruck, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3113.
- <sup>19</sup> Sitzmann, H.; Boese R.; Stellberg, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 751.
- <sup>20</sup> (a) Field, L. D.; Hambley, T. W.; He, T.; Humphrey, P. A.; Lindall C. M.; Masters, A. F. *Aust. J. Chem.* **1996**, *49*, 889; (b) Field, L. D.; Hambley, T. W.; He, T.; Masters, A. F.; Turner, P. *Aust. J. Chem.* **1997**, *50*, 1035; (c) Yeh, W.-Y.; Peng S.-M.; Lee, G.-H. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 125.
- <sup>21</sup> In Kristallstrukturen, die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden, besitzen die Positionen der Wasserstoffatome relativ hohe Fehler und sind systematisch zu kurz. Zum Vergleich wurden die Wasserstoffatome auf berechnete Positionen mit C–H-Bindungslängen von 1.08 Å gestellt. Dies ist die durchschnittliche „wirkliche“ C–H-Bindungslänge, die man auch in Neutronenbeugungsstudien findet. Eine ähnliche Strategie hat sich bei dem Vergleich von nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen als nützlich erwiesen: Harder, S. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1852.
- <sup>22</sup> Evans, W. J.; Hughes, L. A.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1986**, *5*, 1285.



# 8. Kapitel

## Zusammenfassung

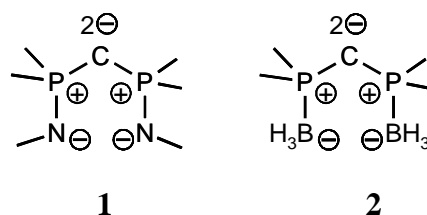
Unter Verwendung der Liganden  $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$ ,  $(\text{DIPP}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  und  $(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{CH}_2$  war es möglich die ersten strukturell charakterisierten Erdalkalimetall-Carben-Komplexe zu synthetisieren. Es konnten sowohl dimere wie auch monomere (Abb. 8.1) Bis(phosphoran)methandiid-Komplexe isoliert werden.



**Abb. 8.1:** Strukturen der synthetisierten, kristallisierten und charakterisierten Erdalkalimetall-Carben-Komplexe.

Es ist möglich die Kernigkeit der Erdalkali-Metall-Carben-Komplexe durch den sterischen Anspruch der Liganden zu steuern. Außerdem kann so beeinflusst werden, ob die Komplexe als Lösungsmittel-Addukte kristallisieren oder nicht. Da die verwendeten Bis(phosphoran-imino)-methan-Liganden eine enorme Flexibilität aufweisen, konnten neben der Isolierung der ersten Calcium-Carben-Komplexe auch die ersten Carben-Komplexe mit dem größten Erdalkalimetall Barium kristallisiert werden.

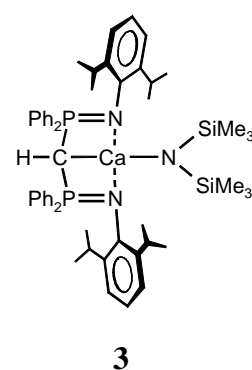
Durch theoretische Studien wurde die elektronische Situation in den Ligandsystemen beschrieben. Hier zeigte sich, dass mit fortschreitender Deprotonierung die negative Ladung hauptsächlich am zentralen Kohlenstoff zunimmt. Die Ladung am Stickstoff bzw. Bor wird weniger beeinflusst. In beiden Komplextypen spielt also die mesomere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte nur eine untergeordnete Rolle. Die hohe negative Ladung am Kohlenstoffatom wird also eher durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den benachbarten  $\text{Ph}_2\text{P}^+$ -Gruppen stabilisiert. Die beiden Resonanzformen **1** und **2** sind dominant.



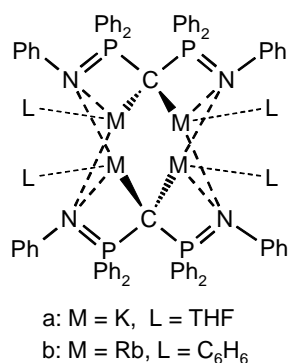
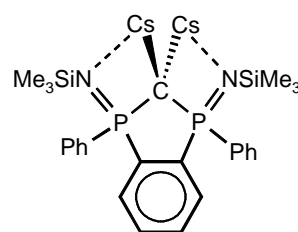
Durch Reaktivitätsstudien zeigte sich, dass die neuen Carben-Komplexe entgegen den Erwartungen nur sehr träge mit Ketonen und Cyaniden reagieren. Es konnten allerdings mehrere stabile Koordinations-Komplexe mit den Reaktanden isoliert und charakterisiert werden.  $(\text{DIPP-N=PPh}_2)_2\text{C=Ca}\cdot(\text{THF})_2$  zeigte sich als aktiver Katalysator in der Trimerisierung von Isocyanaten. Es konnten zwei Intermediate der Trimerisierung von Isocyanaten kristallisiert werden. Das träge Reaktionsverhalten des Katalysators bei der Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat ist für die reproduzierbare Isolierung eines der Intermediate verantwortlich. Die unerwartet geringe Reaktivität der Komplexe gegenüber sterisch anspruchsvollen Substraten kann auf zwei Aspekte zurückgeführt werden:

1. Die stark negative Ladung am Carben-Kohlenstoffatom wird durch die beiden benachbarten positiv geladenen Phosphonium-Substituenten elektrostatisch stabilisiert.
2. Das zentrale Kohlenstoffatom wird durch die  $\text{PPh}_2$ -Gruppen sterisch abgeschirmt und ist somit schlecht zugänglich.

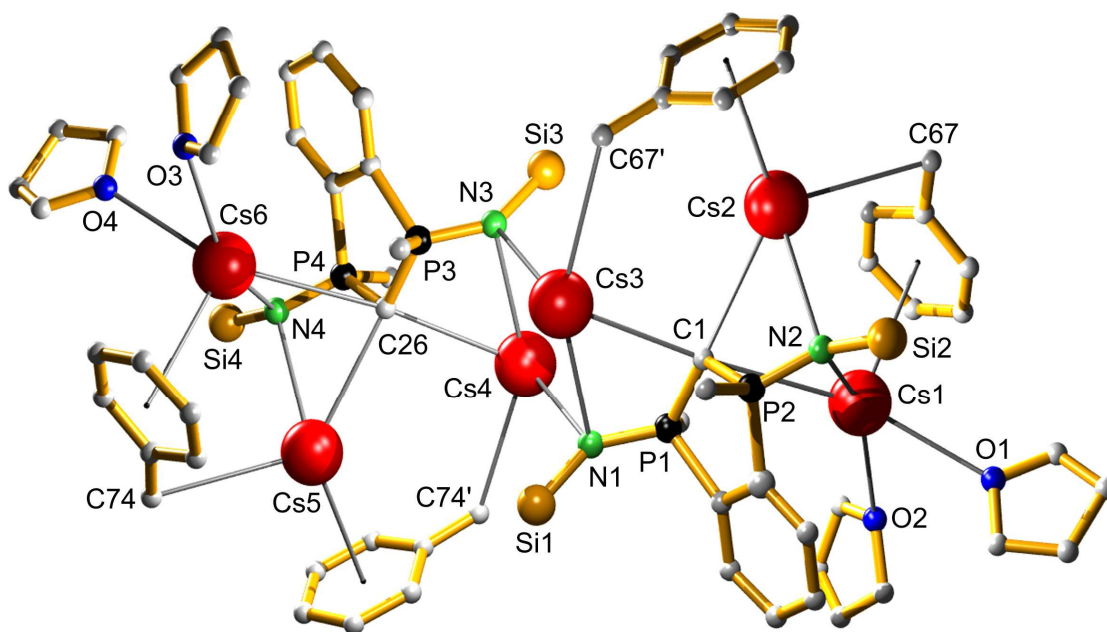
Wie Umsetzungen mit Amonaboran, Alkohol und Aminen sowie die enorme Empfindlichkeit gegenüber Wasser zeigen, ist die Reaktivität der Erdalkalimetall-Carben-Komplexe gegenüber kleinen Molekülen jedoch sehr viel größer. Aus der Reaktion mit einem Amin konnte ein heteroleptisches Calciumamid (**3**) isoliert werden. Dieser Komplex zeigt Aktivität in der katalytischen intramolekularen Hydroaminierung.



Obwohl Henderson *et al.* berichteten, dass die Isolierung eines geminal dimetallierten Komplexes mit Kalium, aufgrund dessen hoher Reaktivität nicht möglich war, konnte nicht nur eine solche Kalium- (**4a**) sondern auch eine analoge Rubidium-Verbindung (**4b**) kristallisiert und analysiert werden.

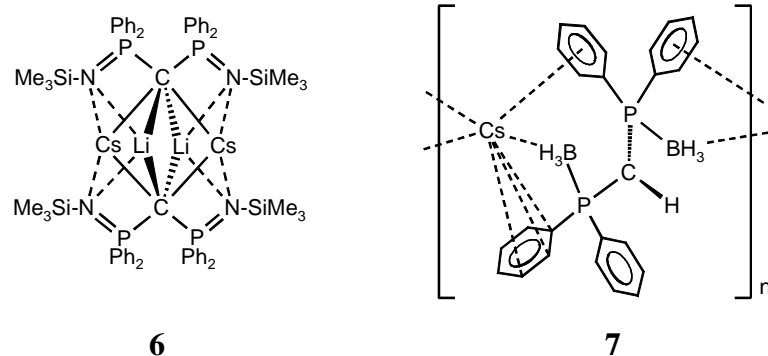
**4****5**

Aufgrund der hohen Reaktivität war es nicht möglich einen äquivalenten Dicäsium-Komplex zu isolieren. Allerdings lies sich das Zerfallsprodukt **5** kristallisieren. Dieses beinhaltet das erste geminal dicäsierte Kohlenstoffatom. Der isolierte Cäsium-Cluster (Abb. 8.2) enthält außerdem Benzylcäsium und stellt damit die erste kristallographisch charakterisierte Struktur dieser hoch reaktiven Verbindung dar.

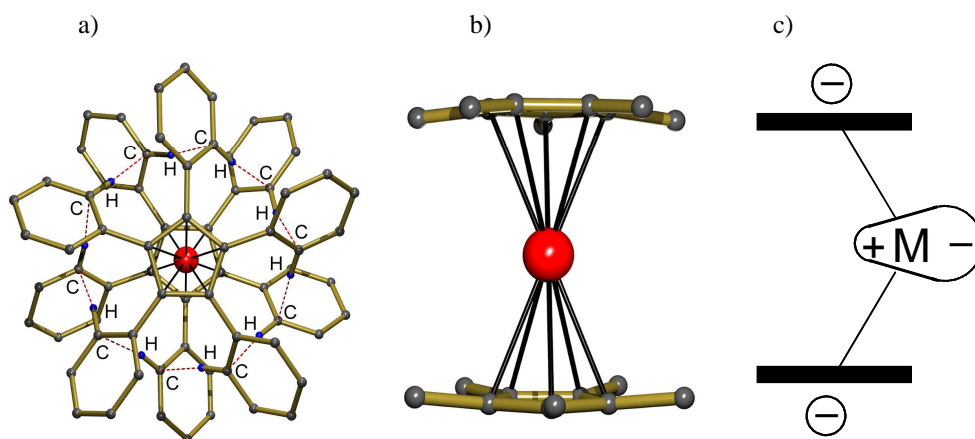


**Abb. 8.2:** (5)<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cs)<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub>.

Eine vollständige Aufklärung des Mechanismus zur Bildung dieser Verbindung war nicht möglich. Es konnte aber ein Intermediat **6** isoliert werden, dass im vorgeschlagenen Mechanismus vorkommt. Des Weiteren wurde die Struktur einer Monocäsiumverbindung **7** vorgestellt, die ein Koordinationspolymer bildet.



Mit dem sterisch extrem anspruchsvollen  $\text{Cp}^{\text{BIG}}$ -Liganden konnten die centrosymmetrischen Sandwich-Komplexe  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  und  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  kristallisiert werden. Die Cp-Liganden sind dabei perfekt parallel angeordnet. Die Strukturen der Metallocene weisen schwache, anziehende Wechselwirkungen zwischen den Cp-Liganden auf. Dies führt zu einer Abwinklung der Substituenten an den Cp-Ringen aus der Ebene. Es konnte ein linearen Zusammenhang zwischen Metallgröße und der Abwinklung der Substituenten an den Cp-Ringen aus der Ebene gefunden werden. Die Cp–M-Abstände sind durch die Anziehung zwischen den Cp-Ringen kürzer als erwartet. Für die Metalle werden sowohl in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Sr}$  als auch in  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$  überraschend hohe Auslenkungsparameter (displacement factors) parallel zur Ebene der Cp-Ringe beobachtet. Diese Asymmetrie kann auf induzierte Polarisierung der Elektronen des Metallzentrums zurückgeführt werden.



**Abb. 8.3:** (a) Netzwerk der C–H...C( $\pi$ )-Wasserstoffbrückenbindungen in einer Teilstruktur von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ca}$ . (b) Ansicht einer Teilstruktur von  $(\text{Cp}^{\text{BIG}})_2\text{Ba}$ . (c) Induzierte Polarisierung der Elektronen des Metallzentrums.

In dieser Arbeit wurden neuartige Komplexe der schweren Alkali- und Erdalkalimetalle synthetisiert und strukturell analysiert. Es konnten neue Einblicke in die M–C-Bindungsverhältnisse dieser hochionischen, labilen und extrem hydrolyseempfindlichen Komplexe gewonnen werden.



## Abkürzungsverzeichnis

Ae:	Erdalkalimetall
Äquiv.:	Äquivalent
Ar:	Aryl
9-BBN:	9-Borabicyclononan
BuLi:	<i>n</i> -Butyllithium
bzw:	beziehungsweise
Cp <sup>-</sup> :	Cyclopentadienyl-Anion
Cp*:	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
Cp <sup>BIG</sup> :	1,2,3,4,5-Penta(4- <i>n</i> Bu-phenyl)cyclopentadienyl
Cy:	Cyclohexyl-Rest
DFT:	Dichtefunktional-Theorie
DIPP:	2,6-Diisopropylphenyl
DMAT:	2-Me <sub>2</sub> N- $\alpha$ -Me <sub>3</sub> Si-benzyl
DME:	Diethylether
DMF:	Dimethylformamid
DPE:	1,1-Diphenylethen
E <sup>+</sup> :	Elektrophil
<i>et al.</i> :	und andere
Gew.-%:	Massenprozent
h:	Stunde
hemi-labil:	Ein Chelatligand wird als hemilabil bezeichnet wenn er während einer Reaktion oder unter Aufwendung von wenig Energie (< 50 KJ/mol) seinen Koordinationsmodus ändern kann. Er tritt dann also in unterschiedlichen Zähigkeiten auf. Dieser Vorgang ist reversibel.
Hz:	Hertz
<i>i</i> Pr:	<i>iso</i> -Propyl

IR:	Infrarot
<i>J</i> :	Kopplungskonstante im NMR
<i>m</i> :	meta
<i>M</i> :	Molmasse
Me:	Methyl
Me <sub>3</sub> Si:	Trimethylsilyl
Mesityl:	1,3,5-Trimethylphenyl
Min.:	Minute
<i>n</i> Bu:	<i>n</i> -Butyl
NPA:	Natürliche Populations Analyse (natural population analysis)
Nu <sup>-</sup> :	Nukleophil
<i>o</i> :	ortho
<i>p</i> :	para
Ph:	Phenyl-Rest
ppm:	parts per million
R:	organischer Rest bzw. wie ausgezeichnet
Smp:	Schmelzpunkt
<i>t</i> Bu:	<i>tert</i> -Butyl
THF:	Tetrahydrofuran
z.B.:	zum Beispiel

# Anhang

## A1 Kristallstrukturdaten

### A1.1 Allgemeines

Alle bereits veröffentlichten Strukturen wurden bei der Cambridge Crystallographic Data Base (CCDB) hinterlegt und können von dort bezogen werden.

### A1.2 Kapitel 2

#### $[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CH}]_2\text{Ca}$

Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{CaNP}_4\text{Si}_4, (\text{C}_6\text{H}_6)_{0.5}$
Formelgewicht	1194.66
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.50
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
a, b, c [Å]	11.9706(2) 14.8783(3) 21.3712(4)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	77.7910(10) 87.5050(10) 68.7850(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	3465.78(11)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.145
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.291
Temperatur (°C)	-90
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	1.0; 34.8
hkl-Bereich	-19:19; -23:22; -34: 32
Reflexe, gemessen	209015
Reflexe, unabhängig	28072
R(int)	0.042
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	20002
$R_1$	0.0426
$\omega R_2$	0.1241
GOF	1.09
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.31/0.43

---

 **$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2$** 


---

Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{76}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{P}_4\text{Si}_4$
Formelgewicht	1193.67
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Farbe/Aussehen	frablos/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a, b, c [Å]	23.2067(5) 12.2438(3) 27.0581(5)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 118.7440(10) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	6740.9(3)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.176
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.374
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	1.7; 26.4
hkl-Bereich	-28:28; -14:15; -33:33
Reflexe, gemessen	41184
Reflexe, unabhängig	6866
R(int)	0.052
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	4941
$R_1$	0.0430
$\omega R_2$	0.1102
GOF	1.06
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.29/0.29

---

---

 **$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2\cdot\text{O}=\text{CPh}_2$** 

---

Formel	$\text{C}_{75}\text{H}_{86}\text{Ca}_2\text{N}_4\text{OP}_4\text{Si}_4, \text{C}_6\text{H}_6$
Formelgewicht	1453.99
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Farbe/Aussehen	orange/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P1/c$
a, b, c [Å]	14.0694(4) 16.2726(5) 20.5634(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90.391(2) 92.101(2) 102.574(2)
V [Å <sup>3</sup> ]	4591.4(3)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.052
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.286
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.0; 23.7
hkl-Bereich	-15:15; -18:18; -23:23
Reflexe, gemessen	158090
Reflexe, unabhängig	13878
R(int)	0.050
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	11701
$R_1$	0.0380
$\omega R_2$	0.1054
GOF	1.02
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.24/0.26

---

 **$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{Adamantyl})_2$** 


---

Formel	$\text{C}_{84}\text{H}_{106}\text{Ca}_2\text{N}_6\text{P}_4\text{Si}_4, \text{C}_6\text{H}_6$
Formelgewicht	1594.26
Kristallgröße [mm]	0.40 x 0.40 x 0.05
Farbe/Aussehen	farblos/Rhomben
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
a, b, c [Å]	91.647(3) 19.2995(7) 20.5818(7)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 100.1630(16) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	35833(2)
Z	16
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.182
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.298
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	0.9; 16.3
hkl-Bereich	-72:72; -15:15; -16:16
Reflexe, gemessen	250139
Reflexe, unabhängig	9167
R(int)	0.090
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	8389
$R_1$	0.0991
$\omega R_2$	0.2412
GOF	1.09
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.50/1.00

---

---

 **$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}-\text{C}(=\text{N}-\text{Cy})\text{O})\text{Ca}]_2$** 


---

Formel	$\text{C}_{76}\text{H}_{98}\text{Ca}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4, (\text{C}_6\text{H}_6)_3$
Formelgewicht	1678.33
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.50
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a, b, c [Å]	13.8153(4) 17.5149(5) 18.9903(5)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 91.418(2) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	4593.7(2)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.213
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.296
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	1.6; 26.7
hkl-Bereich	-17:17; -21:22; -23:23
Reflexe, gemessen	41876
Reflexe, unabhängig	9711
R(int)	0.059
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	7107
$R_1$	0.0442
$\omega R_2$	0.1180
GOF	1.03
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.39/0.38

---

## A1.3 Kapitel 3

**(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca·(THF)<sub>2</sub>**

Formel	C <sub>57</sub> H <sub>70</sub> CaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formelgewicht	917.17
Kristallgröße [mm]	keine Angabe
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/n
a, b, c [Å]	11.2645(2) 24.1967(6) 19.0740(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90 103.7870(10) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5049.09(19)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.207
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.231
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.7; 30.1
hkl-Bereich	-15:15; -34:34; -26:26
Reflexe, gemessen	210551
Reflexe, unabhängig	14655
R(int)	0.077
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	11098
$R_1$	0.0478
$\omega R_2$	0.1210
GOF	1.02
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.38/0.53



**(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ca·(THF)·(O=CPh<sub>2</sub>)**

Formel	C <sub>66</sub> H <sub>72</sub> CaN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> , (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub>
Formelgewicht	1211.54
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.30
Farbe/Aussehen	rot/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/ <i>c</i>
a, b, c [Å]	12.8306(5) 25.8906(9) 22.1311(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90 93.049(2) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7341.4(4)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.096
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.174
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.2; 25.4
hkl-Bereich	-15:15; -31:31; -26:26
Reflexe, gemessen	206914
Reflexe, unabhängig	13444
R(int)	0.077
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	11243
$R_1$	0.0527
$\omega R_2$	0.1444
GOF	1.10
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.37/0.54



Formel	$\text{C}_{130}\text{H}_{160}\text{Ca}_2\text{N}_8\text{O}_5\text{P}_4$
Formelgewicht	2118.71
Kristallgröße [mm]	keine Angabe
Farbe/Aussehen	farblos/Nadeln
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	Cc
a, b, c [Å]	33.0555(9) 18.3600(5) 22.3436(6)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 101.466(2) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	13289.7(6)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.059
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.185
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	1.3; 20.9
hkl-Bereich	-33:33; -18:18; -22:22
Reflexe, gemessen	139360
Reflexe, unabhängig	13740
R(int)	0.066
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	13044
$R_1$	0.0374
$\omega R_2$	0.1055
GOF	1.09
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.25/0.23

---

**(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)CH–Ca–N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Formel	C <sub>55</sub> H <sub>73</sub> CaN <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Formelgewicht	934.36
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.40 x 0.50
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	9.7141(6) 13.1160(7) 21.4867(12)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	85.698(4) 83.982(4) 81.029(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	2684.4(3))
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.156
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.258
Temperatur (°C)	-100
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	0.9; 24.7
hkl-Bereich	-11:11; -15:15; -25:25
Reflexe, gemessen	26222
Reflexe, unabhängig	9133
R(int)	0.048
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	6928
$R_1$	0.0511
$\omega R_2$	0.1433
GOF	1.02
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.43, 0.55

## A1.4 Kapitel 4

[(H<sub>3</sub>B–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ca•(THF)

Formel	C <sub>54</sub> H <sub>62</sub> B <sub>4</sub> CaOP <sub>4</sub>
Formelgewicht	934.24
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.30 x 0.30
Farbe/Aussehen	farblos/Nadeln
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
a, b, c [Å]	13.4423(11) 13.8789(11) 28.380(2)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90 101.081(5) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5196.0(7)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.194
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.281
Temperatur (°C)	-90
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.5; 24.3
hkl-Bereich	-15:15; -15:16; -32:32
Reflexe, gemessen	83169
Reflexe, unabhängig	8364
R(int)	0.107
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	5953
$R_1$	0.0449
$\omega R_2$	0.1136
GOF	1.02
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.29/0.34

---

 **$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}\cdot(\text{THF})]_2$** 


---

Formel	$\text{C}_{58}\text{H}_{68}\text{B}_4\text{Ca}_2\text{O}_2\text{P}_4$
Formelgewicht	1239.67
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.40
Farbe/Aussehen	farblos/Nadeln
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	20.6437(1) 11.2943(1) 33.4613(3)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 117.6520(4) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	6910.62(10)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.191
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.301
Temperatur (°C)	-120
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	1.1; 25.6
hkl-Bereich	-25:22; 0:13; 0:40
Reflexe, gemessen	76064
Reflexe, unabhängig	12965
R(int)	0.083
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	8730
$R_1$	0.0578
$\omega R_2$	0.1860
GOF	1.09
Min./Max. Resd. Dens.	-0.39/1.11

---

---

 **$[(\text{H}_3\text{B}-\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ca}]_2 \cdot (\text{THF}) \cdot (\text{N}\equiv\text{C}-\text{adamantyl})$** 


---

Formel	$\text{C}_{65}\text{H}_{75}\text{B}_4\text{Ca}_2\text{NOP}_4$
Formelgewicht	1367.86
Kristallgröße [mm]	0.05 x 0.20 x 0.20
Farbe/Aussehen	farblos/Rhomben
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	24.407(3) 16.5805(18) 20.474(2)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 112.493(6) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7655.1(15)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.187
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	0.278
Temperatur (°C)	-100
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	0.9; 23.9
hkl-Bereich	-27:27; -18:18; -23:23
Reflexe, gemessen	173398
Reflexe, unabhängig	11777
R(int)	0.158
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	6192
$R_1$	0.0634
$\omega R_2$	0.1611
GOF	1.02
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.39/0.38

---

## A1.5 Kapitel 5

**[(Me<sub>3</sub>Si–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>Ba**

Formel	C <sub>62</sub> H <sub>78</sub> BaN <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Formelgewicht	1252.85
Kristallgröße [mm]	keine Angabe
Farbe/Aussehen	farblos/Nadeln
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a, b, c [Å]	13.2021(3) 20.3922(5) 28.6081(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90 104.5650(10) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7454.4(3)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.116
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.717
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.9; 29.9
hkl-Bereich	-18:18; -28:28; -39:39
Reflexe, gemessen	134721
Reflexe, unabhängig	10669
R(int)	0.069
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	8290
$R_1$	0.0440
$\omega R_2$	0.1134
GOF	1.07
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.42/0.68

---

 **$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{Ba}\cdot\text{THF}]_2$** 


---

Formel	$\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Ba}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$
Formelgewicht	1532.38
Kristallgröße [mm]	keine Angabe
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$
a, b, c [Å]	12.2767(3) 13.7861(3) 13.8440(3)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	79.9570(10) 64.1540(10) 78.5750(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	2056.59(8)
Z	1
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.237
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	1.127
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	1.5; 34.9
hkl-Bereich	-19:19; -22:22; -22:22
Reflexe, gemessen	203143
Reflexe, unabhängig	17872
R(int)	0.033
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	15755
$R_1$	0.0290
$\omega R_2$	0.0918
GOF	1.10
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.52/1.11

---



**(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=Ba·(THF)<sub>3</sub>**

Formel	C <sub>61</sub> H <sub>78</sub> BaN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Formelgewicht	1086.52
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.20 x 0.20
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 21/n
a, b, c [Å]	13.8119(2) 19.4211(3) 22.4764(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90 103.3770(10) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	5865.54(16)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.230
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.774
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.4; 22.0
hkl-Bereich	-14:14; -20:20; -23:23
Reflexe, gemessen	48730
Reflexe, unabhängig	7150
R(int)	0.133
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	5631
$R_1$	0.0589
$\omega R_2$	0.1736
GOF	1.08
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.97/0.95

---

**[(DIPP–N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C–C(=N–Cy)O]<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>·THF**


---

Formel	C <sub>116</sub> H <sub>138</sub> Ba <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> P <sub>4</sub> , (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>
Formelgewicht	2297.20
Kristallgröße [mm]	keine Angabe
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	15.2106(8) 17.7038(9) 24.3033(12)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	89.555(3) 79.116(3) 64.692(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	5790.3(5)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.318
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.787
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	0.9; 27.5
hkl-Bereich	-19:19; -22:22; -31:31
Reflexe, gemessen	90240
Reflexe, unabhängig	26243
R(int)	0.046
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	20171
$R_1$	0.0365
$\omega R_2$	0.1054
GOF	1.05
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.56, 0.89

## A1.6 Kapitel 6

 **$[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CK}_2]_2 \cdot (\text{THF})_4$** 

Formel	$\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{K}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4$
Formelgewicht	1573.96
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.10 x 0.10
Farbe/Aussehen	gelb/Oktaeder
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4_1/a$
a, b, c [Å]	25.6311(6) 25.6311(6) 15.3245(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	10067.5(4)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.038
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.284
Temperatur (°C)	-80
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.5; 23.8
hkl-Bereich	-29:29; -29:29; -17:17
Reflexe, gemessen	142429
Reflexe, unabhängig	3874
R(int)	0.129
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	3190
$R_1$	0.0756
$\omega R_2$	0.1744
GOF	1.20
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.24/0.33

---

 **$[(\text{Ph}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CRb}_2]_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_4$** 

---

Formel	$\text{C}_{98}\text{H}_{84}\text{N}_4\text{P}_4\text{Rb}_4$
Formelgewicht	1783.45
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.40
Farbe/Aussehen	gelb/Nadeln
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/n$
a, b, c [Å]	17.7538(3) 17.538(3) 14.7205(5)
V [Å <sup>3</sup> ]	4639.9(2)
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.389
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.202
Temperatur (°C)	-80
$\Theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.6; 26.4
hkl-Bereich	-21:21; -22:20; -17:18
Reflexe, gemessen	58735
Reflexe, unabhängig	4747
R(int)	0.077
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	3216
$R_1$	0.0548
$\omega R_2$	0.1684
GOF	1.04
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.54/0.52

**(H<sub>3</sub>B–PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H)CCs**

Formel	C <sub>31</sub> H <sub>33</sub> CsB <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Formelgewicht	622.04
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.20
Farbe/Aussehen	farblos/Nadeln
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
a, b, c [Å]	8.6696(2) 8.8730(2) 10.3897(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	89.9140(10) 78.3000(10) 69.8910(10)
V [Å <sup>3</sup> ]	732.89(3)
Z	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.409
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	1.390
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	2.0; 30.5
hkl-Bereich	-12:12; -12:12; -14:13
Reflexe, gemessen	26440
Reflexe, unabhängig	7952
R(int)	0.031
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	6859
$R_1$	0.0266
$\omega R_2$	0.0505
GOF	1.00
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.35/0.44

---

 **$[(\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{PPh}_2)_2\text{CLiCs}\cdot(\text{THF})]_2$** 

---

Formel	$\text{C}_{70}\text{H}_{92}\text{Cs}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Si}_4$
Formelgewicht	1537.42
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.10
Farbe/Aussehen	gelb/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a, b, c [Å]	23.570(4) 14.505(2) 23.249(4)
$\alpha, \beta, \gamma [^\circ]$	90 108.603(2) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	7533(2)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}} [\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}]$	1.356
$\mu (\text{MoK}\alpha) [\text{mm}^{-1}]$	1.160
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}} [^\circ]$	0.9; 24.8
hkl-Bereich	-27:27; -17:17; -27:27
Reflexe, gemessen	162504
Reflexe, unabhängig	12829
R(int)	0.106
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	9196
$R_1$	0.0476
$\omega R_2$	0.1246
GOF	1.05
Min./Max. Resd. Dens. [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	-0.92/0.77

**(3-Cs<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cs)<sub>2</sub>·(THF)<sub>4</sub>**

Formel	C <sub>84</sub> H <sub>118</sub> Cs <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Formelgewicht	2297.53
Kristallgröße [mm]	0.10 x 0.10 x 0.05
Farbe/Aussehen	rot/Blöcke
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
a, b, c [Å]	24.1251(14) 13.6408(8) 32.925(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	90 108.006(4) 90
V [Å <sup>3</sup> ]	10305(1)
Z	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.527
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	2.253
Temperatur (°C)	-70
$\Theta_{\text{min-max}}$ [°]	0.9; 25.0
hkl-Bereich	-28:28; -16:16; -39:39
Reflexe, gemessen	315901
Reflexe, unabhängig	18221
R(int)	0.120
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	13807
$R_1$	0.0892
$\omega R_2$	0.2346
GOF	1.41
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-1.86/1.38

**A1.7 Kapitel 7****(Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>Ba**

Formel	C <sub>110</sub> H <sub>130</sub> Ba
Formelgewicht	1589.47
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.40
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	13.2098(13) 13.8554(7) 14.2609(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	116.564(2) 97.760(3) 94.743(3)
V [Å <sup>3</sup> ]	2282.9(3)
Z	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.156
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.482
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.6; 25.5
hkl-Bereich	-15:15; -16:16; -17:17
Reflexe, gemessen	23991
Reflexe, unabhängig	8405
R(int)	0.040
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	6854
$R_1$	0.0386
$\omega R_2$	0.0979
GOF	1.03
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.31/0.44



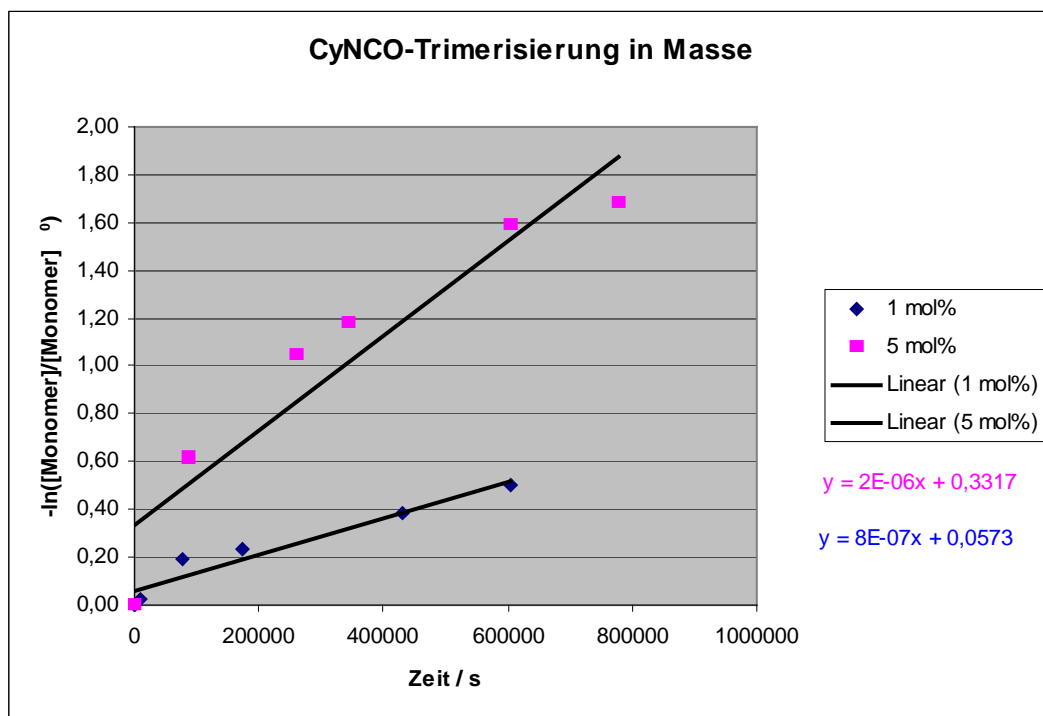
---

**(Cp<sup>BIG</sup>)<sub>2</sub>Sr**

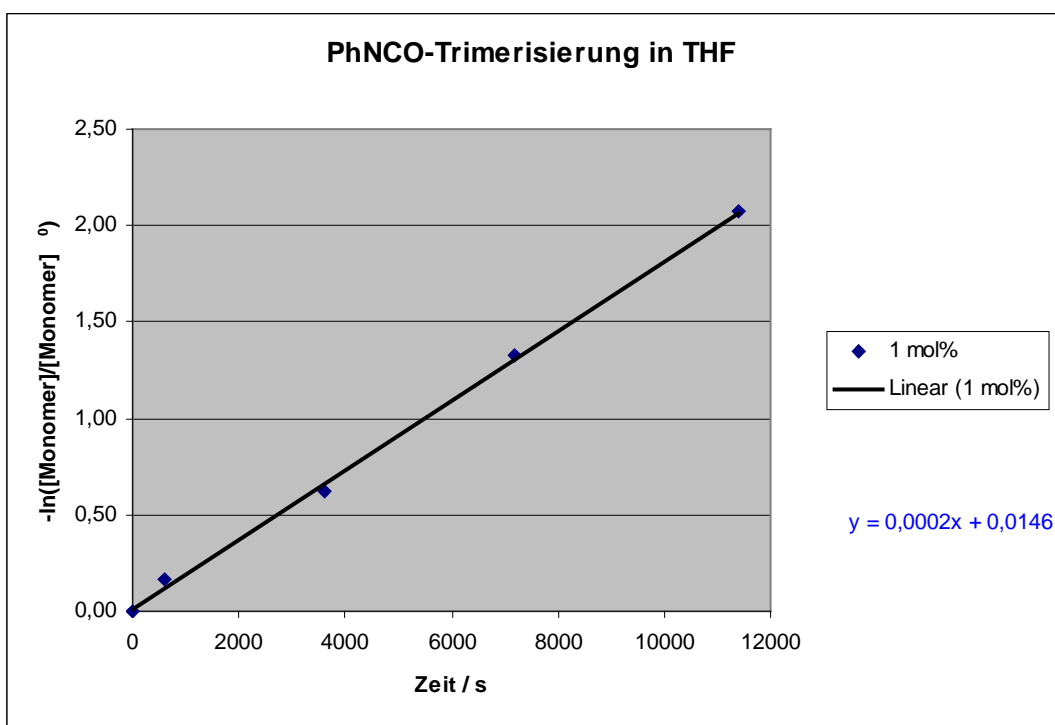
---

Formel	C <sub>110</sub> H <sub>130</sub> Sr
Formelgewicht	1539.76
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.20 x 0.40
Farbe/Aussehen	farblos/Blöcke
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
a, b, c [Å]	13.1279(15) 13.9524(8) 14.2980(8)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	117.314(3) 97.775(4) 93.923(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	2280.1(3)
Z	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.121
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.638
Temperatur (°C)	-70
$\theta_{\text{min-max}}$ [°]	1.6; 25.5
hkl-Bereich	-13:15; -16:16; -17:17
Reflexe, gemessen	23077
Reflexe, unabhängig	8367
R(int)	0.059
Reflexe, beobachtet [ $I > 2.0 \sigma(I)$ ]	5596
$R_1$	0.0456
$\omega R_2$	0.1294
GOF	1.02
Min./Max. Resd. Dens. [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.33/0.31

## A2 Trimerisierung von Isocyanaten



**Abb. A 1:** Trimerisierung von Cyclohexylisocyanat bei 50 °C in Masse mit  $(DIPP-N=PPh_2)_2C=Ca \cdot (THF)_2$  (bei 1 oder 5 mol% Beladung).



**Abb. A 2:** Trimerisierung von Phenylisocyanat bei 20 °C in THF mit  $(DIPP-N=PPh_2)_2C=Ca \cdot (THF)_2$  (Beladung 1 mol%).

## A3 Theoretische Berechnungen

### A3.1 Berechnungen im Kapitel 2

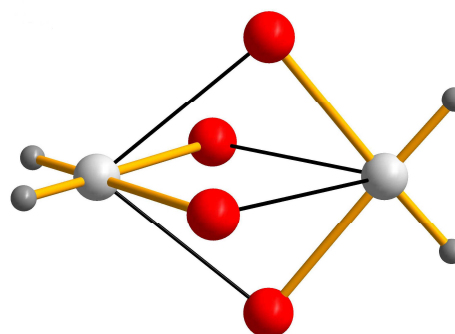
Die Details zu den Berechnungen im Kapitel 2: Synthese, Struktur und Reaktivität von dimeren Calcium-Carben-Komplexen wurden bereits veröffentlicht und können im Supplementary Material der entsprechenden Veröffentlichung eingesehen werden (DOI: 10.1021/ja065000z).

### A3.2 Zusammenfassung der berechneten Ergebnisse

#### [H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> D<sub>2d</sub>

E(RIMP2)= -108.3456027123      nfc= 2      ZPVE= 0.0507098      nif= 0

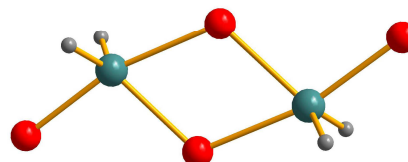
C	0.0000000	0.0000000	1.5261068
H	-0.5915741	-0.5915741	2.2532085
H	0.5915741	0.5915741	2.2532085
Li	1.0688369	1.0688369	0.2964673
Li	-1.0688369	-1.0688369	0.2964673
Li	-1.0688369	1.0688369	-0.2964673
Li	1.0688369	-1.0688369	-0.2964673
C	0.0000000	0.0000000	-1.5261068
H	-0.5915741	0.5915741	-2.2532085
H	0.5915741	-0.5915741	-2.2532085



#### [H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2h</sub> (niedrigeres Minimum)

E(RIMP2)= -108.3573946027      nfc= 2      ZPVE= 0.0482036      nif= 0

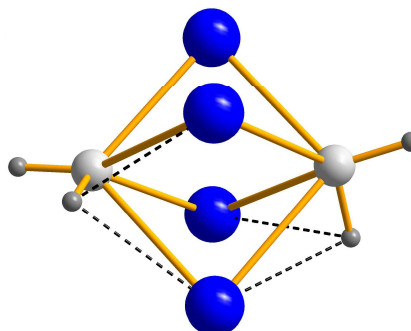
C	1.6912168	-0.4800434	0.0000000
H	2.0978993	-1.0250571	0.8804391
H	2.0978993	-1.0250571	-0.8804391
Li	0.3396116	1.0635876	0.0000000
Li	-0.3396116	-1.0635876	0.0000000
Li	-3.4162876	-0.4884977	0.0000000
Li	3.4162876	0.4884977	0.0000000
C	-1.6912168	0.4800434	0.0000000
H	-2.0978993	1.0250571	0.8804391
H	-2.0978993	1.0250571	-0.8804391



**[H<sub>2</sub>CNa<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2</sub>**

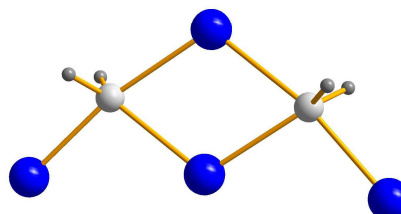
E(RIMP2)= -726.4310668968      nfc= 6      ZPVE= 0.0446479      nif= 0

C	1.6509863	0.0669266	-0.0049287
H	2.6722503	0.4368280	-0.2010416
H	1.8981190	-0.7344019	0.7433286
Na	0.0000000	0.0000000	1.9611492
Na	0.0000000	0.0000000	-1.9275526
Na	0.0250505	-1.9077671	-0.0379994
Na	-0.0250505	1.9077671	-0.0379994
C	-1.6509863	-0.0669266	-0.0049287
H	-2.6722503	-0.4368280	-0.2010416
H	-1.8981190	0.7344019	0.7433286

**[H<sub>2</sub>CNa<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum)**

E(RIMP2)= -726.4609899750      nfc= 6      ZPVE= 0.0443337      nif= 0

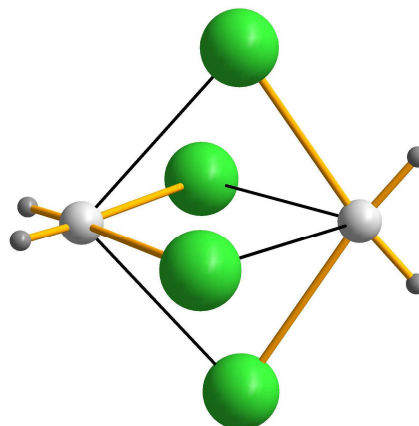
C	0.0000000	2.0037878	0.6101801
H	0.8794366	2.5497863	1.0191662
H	-0.8794366	2.5497863	1.0191662
Na	0.0000000	0.0000000	2.0167062
Na	0.0000000	0.0000000	-0.7725865
Na	0.0000000	-3.6275104	-1.0302210
Na	0.0000000	3.6275104	-1.0302210
C	0.0000000	-2.0037878	0.6101801
H	0.8794366	-2.5497863	1.0191662
H	-0.8794366	-2.5497863	1.0191662



**[H<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub> D<sub>2d</sub>**

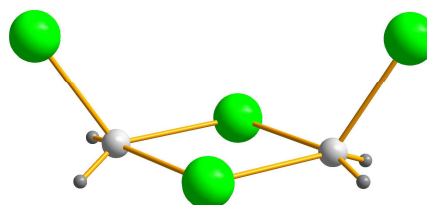
E(RIMP2)= -2475.5772311212    nfc= 22    ZPVE= 0.0422744    nif= 0

C	0.0000000	0.0000000	1.7831104
H	0.5968399	-0.5968399	2.5177324
H	-0.5968399	0.5968399	2.5177324
K	1.6090462	1.6090462	-0.2518324
K	-1.6090462	-1.6090462	-0.2518324
K	-1.6090462	1.6090462	0.2518324
K	1.6090462	-1.6090462	0.2518324
C	0.0000000	0.0000000	-1.7831104
H	0.5968399	0.5968399	-2.5177324
H	-0.5968399	-0.5968399	-2.5177324

**[H<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum)**

E(RIMP2)= -2475.6058697057    nfc= 22    ZPVE= 0.0413563    nif= 0

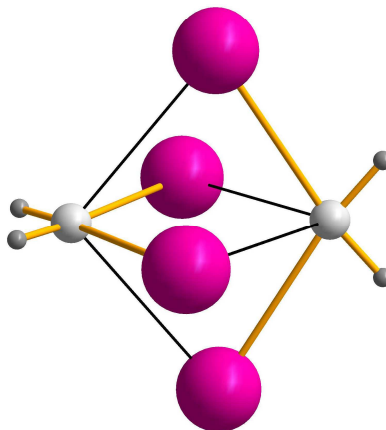
C	0.1882399	2.1402089	-0.9470954
H	-0.6069140	2.7618816	-1.4297286
H	1.1040500	2.7408876	-1.1768007
K	-1.7112870	0.1607247	-0.9713255
K	1.7112870	-0.1607247	-0.9713255
K	-0.0323082	-3.6058123	1.3294404
K	0.0323082	3.6058123	1.3294404
C	-0.1882399	-2.1402089	-0.9470954
H	-1.1040500	-2.7408876	-1.1768007
H	0.6069140	-2.7618816	-1.4297286



**[H<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub> D<sub>2d</sub>**

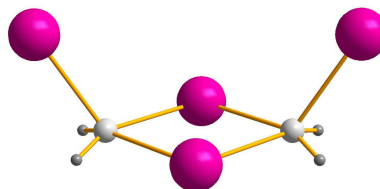
E(RIMP2)= -173.9033908033      nfc= 2      ZPVE= 0.0410327      nif= 0

C	0.0000000	0.0000000	1.7994063
H	-0.5979439	-0.5979439	2.5347164
H	0.5979439	0.5979439	2.5347164
Rb	1.7206980	1.7206980	0.2309942
Rb	-1.7206980	-1.7206980	0.2309942
Rb	-1.7206980	1.7206980	-0.2309942
Rb	1.7206980	-1.7206980	-0.2309942
C	0.0000000	0.0000000	-1.7994063
H	-0.5979439	0.5979439	-2.5347164
H	0.5979439	-0.5979439	-2.5347164

**[H<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum)**

E(RIMP2)= -173.9362690669      nfc= 2      ZPVE= 0.0410452      nif= 0

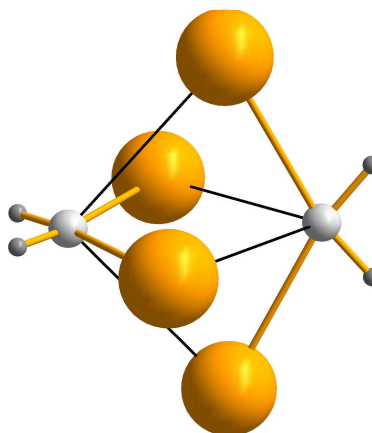
C	0.0000000	2.1819751	-1.0756125
H	-0.8640994	2.7984115	-1.4359232
H	0.8640994	2.7984115	-1.4359232
Rb	-1.8766947	0.0000000	-1.1095417
Rb	1.8766947	0.0000000	-1.1095417
Rb	0.0000000	-3.7454064	1.2945666
Rb	0.0000000	3.7454064	1.2945666
C	0.0000000	-2.1819751	-1.0756125
H	-0.8640994	-2.7984115	-1.4359232
H	0.8640994	-2.7984115	-1.4359232



**[H<sub>2</sub>CCs<sub>2</sub>]<sub>2</sub> D<sub>2d</sub>**

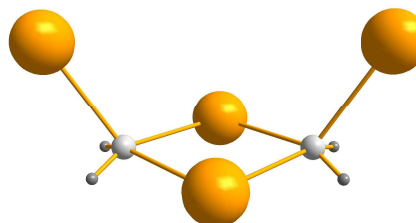
E(RIMP2)= -158.3142151265      nfc= 2      ZPVE= 0.0426348      nif= 0

C	0.0000000	0.0000000	1.8358053
H	-0.6013483	-0.6013483	2.5646962
H	0.6013483	0.6013483	2.5646962
Cs	1.7688265	1.7688265	0.4614916
Cs	-1.7688265	-1.7688265	0.4614916
Cs	-1.7688265	1.7688265	-0.4614916
Cs	1.7688265	-1.7688265	-0.4614916
C	0.0000000	0.0000000	-1.8358053
H	-0.6013483	0.6013483	-2.5646962
H	0.6013483	-0.6013483	-2.5646962

**[H<sub>2</sub>CCs<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub> (niedrigeres Minimum)**

E(RIMP2)= -158.3380165415      nfc= 2      ZPVE= 0.0415399      nif= 0

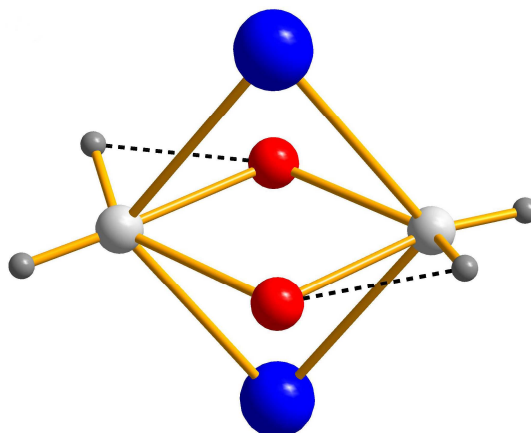
C	0.0000000	2.1650692	-1.1401697
H	-0.8667751	2.7669746	-1.5117824
H	0.8667751	2.7669746	-1.5117824
Cs	-2.0281304	0.0000000	-1.2273850
Cs	2.0281304	0.0000000	-1.2273850
Cs	0.0000000	-3.7860169	1.3533578
Cs	0.0000000	3.7860169	1.3533578
C	0.0000000	-2.1650692	-1.1401697
H	-0.8667751	-2.7669746	-1.5117824
H	0.8667751	-2.7669746	-1.5117824



**[H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>CNa<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2</sub>**

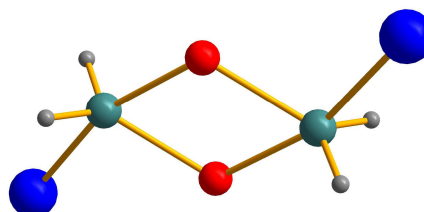
E(RIMP2)= -417.4024630778      nfc= 4      ZPVE= 0.0482666      nif= 1

C	-0.0573543	-1.6024722	-0.0031988
H	-0.5753957	-2.5638687	0.0996021
H	0.9590913	-1.9559908	-0.3196738
Li	1.1810114	-0.0854176	0.0238212
Li	-1.1810114	0.0854176	0.0238212
Na	0.0000000	0.0000000	2.2347022
Na	0.0000000	0.0000000	-2.2264419
C	0.0573543	1.6024722	-0.0031988
H	-0.9590913	1.9559908	-0.3196738
H	0.5753957	2.5638687	0.0996021

**[H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>CNa<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2h</sub> (niedrigeres Minimum)**

E(RIMP2)= -417.4255703635      nfc= 4      ZPVE= 0.0478565      nif= 0

C	1.5956498	-0.7462415	0.0000000
H	1.9564682	-1.3250628	0.8766926
H	1.9564682	-1.3250628	-0.8766926
Li	0.5055157	0.9984699	0.0000000
Li	-0.5055157	-0.9984699	0.0000000
Na	-3.7109250	-0.1878481	0.0000000
Na	3.7109250	0.1878481	0.0000000
C	-1.5956498	0.7462415	0.0000000
H	-1.9564682	1.3250628	0.8766926
H	-1.9564682	1.3250628	-0.8766926





**[H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>s</sub>**

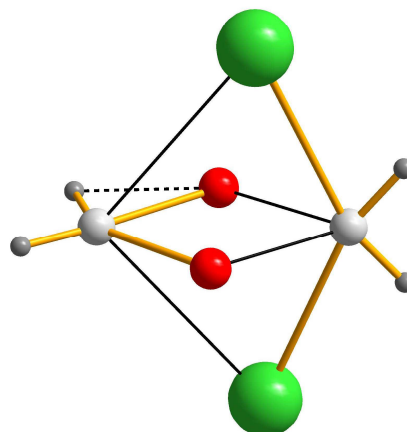
E(RIMP2)= -1291.9946611070

nfc= 12

ZPVE= 0.0482437

nif= 1

C	0.0306466	-1.3387522	0.0000000
H	0.0730260	-2.0650515	0.8397763
H	0.0730260	-2.0650515	-0.8397763
Li	-1.1799933	0.3721666	0.0000000
Li	1.1531293	0.4500875	0.0000000
K	-0.0061712	-0.1843964	-2.5819039
K	-0.0061712	-0.1843964	2.5819039
C	-0.0219844	1.9680143	0.0000000
H	-0.6048567	2.9009255	0.0000000
H	1.0193147	2.3767820	0.0000000

**[H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>CK<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>2h</sub> (lower minimum)**

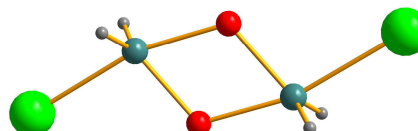
E(RIMP2)= -1291.9996543465

nfc= 12

ZPVE= 0.0466921

nif= 0

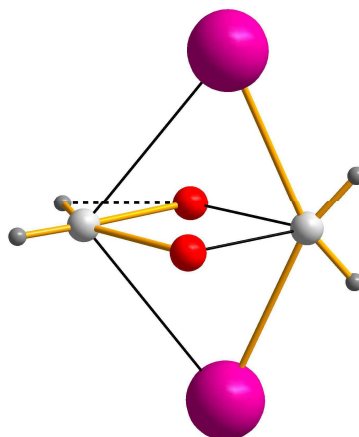
C	1.5726485	-0.7971670	0.0000000
H	1.9369715	-1.3715755	0.8782004
H	1.9369715	-1.3715755	-0.8782004
Li	0.5453876	0.9798745	0.0000000
Li	-0.5453876	-0.9798745	0.0000000
K	-4.1365581	-0.1032807	0.0000000
K	4.1365581	0.1032807	0.0000000
C	-1.5726485	0.7971670	0.0000000
H	-1.9369715	1.3715755	0.8782004
H	-1.9369715	1.3715755	-0.8782004



**[H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>CRb<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>s</sub> (niedrigstes beobachtetes Minimum)**

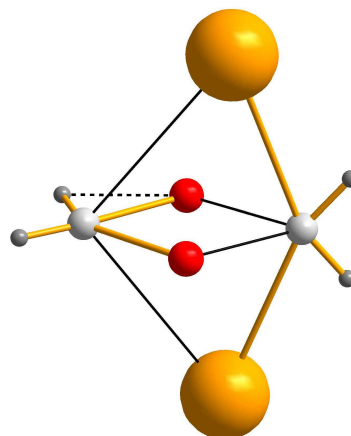
E(RIMP2)= -141.1647791384      nfc= 2      ZPVE= 0.0479055      nif= 0

C	0.0209265	2.0322700	0.0000000
H	-1.0249119	2.4320374	0.0000000
H	0.5972079	2.9698111	0.0000000
Li	1.1669567	0.4177916	0.0000000
Li	-1.1395096	0.4969005	0.0000000
Rb	0.0031177	-0.0972866	-2.7409759
Rb	0.0031177	-0.0972866	2.7409759
C	-0.0326069	-1.2917296	0.0000000
H	-0.0753952	-2.0122211	-0.8435650
H	-0.0753952	-2.0122211	0.8435650

**[H<sub>2</sub>CLi<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>CCs<sub>2</sub>]<sub>2</sub> C<sub>s</sub> (niedrigstes beobachtetes Minimum)**

E(RIMP2)= -133.3685050005      nfc= 2      ZPVE= 0.0478313      nif= 0

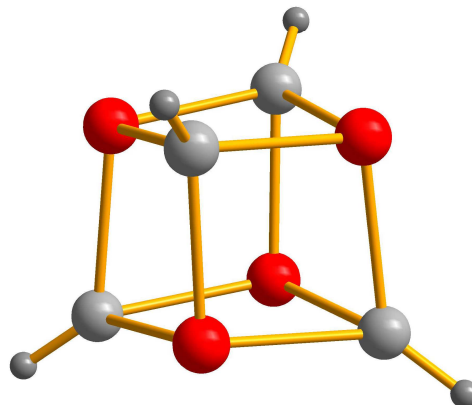
C	0.0193806	2.1357754	0.0000000
H	-1.0278889	2.5325716	0.0000000
H	0.5949835	3.0737177	0.0000000
Li	1.1543538	0.5215291	0.0000000
Li	-1.1359070	0.6067673	0.0000000
Cs	0.0028649	-0.0785769	-2.8745148
Cs	0.0028649	-0.0785769	2.8745148
C	-0.0424166	-1.1974343	0.0000000
H	-0.0875365	-1.9168540	-0.8441244
H	-0.0875365	-1.9168540	0.8441244



**[LiOH]<sub>4</sub> T<sub>d</sub>**

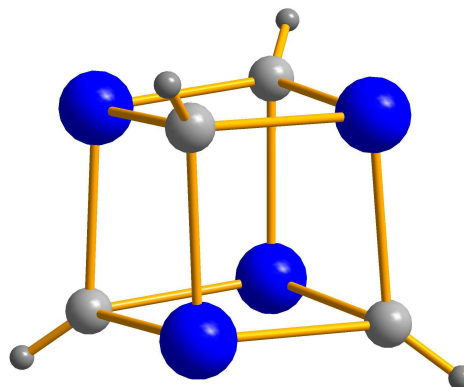
E(RIMP2)= -333.3031051549      nfc= 4      ZPVE= 0.0617441      nif= 0

Li	0.8783315	-0.8783315	0.8783315
O	-1.0112242	-1.0112242	1.0112242
H	-1.5619101	-1.5619101	1.5619101
O	1.0112242	1.0112242	1.0112242
H	1.5619101	1.5619101	1.5619101
O	1.0112242	-1.0112242	-1.0112242
H	1.5619101	-1.5619101	-1.5619101
Li	-0.8783315	0.8783315	0.8783315
O	-1.0112242	1.0112242	-1.0112242
H	-1.5619101	1.5619101	-1.5619101
Li	0.8783315	0.8783315	-0.8783315
Li	-0.8783315	-0.8783315	-0.8783315

**[NaOH]<sub>4</sub> T<sub>d</sub>**

E(RIMP2)= -951.3620962934      nfc= 8      ZPVE= 0.0540391      nif= 0

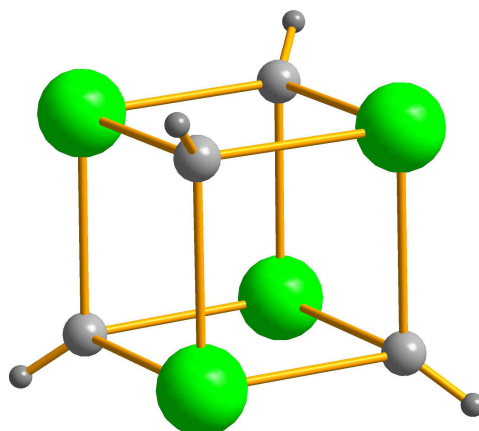
O	-1.1663852	1.1663852	1.1663852
H	-1.7184527	1.7184527	1.7184527
O	1.1663852	-1.1663852	1.1663852
H	1.7184527	-1.7184527	1.7184527
O	-1.1663852	-1.1663852	-1.1663852
H	-1.7184527	-1.7184527	-1.7184527
O	1.1663852	1.1663852	-1.1663852
H	1.7184527	1.7184527	-1.7184527
Na	1.0664439	-1.0664439	-1.0664439
Na	-1.0664439	-1.0664439	1.0664439
Na	-1.0664439	1.0664439	-1.0664439
Na	1.0664439	1.0664439	1.0664439



**[KOH]<sub>4</sub> T<sub>d</sub>**

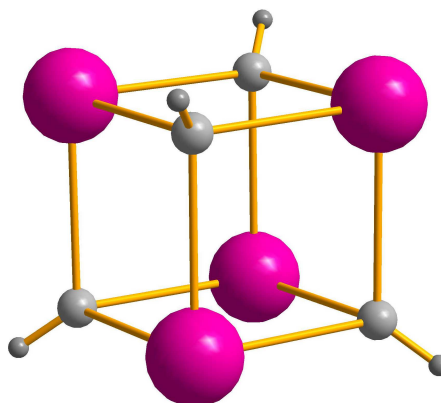
E(RIMP2)= -2700.5046687281      nfc= 24      ZPVE= 0.0502714      nif= 0

O	-1.3105995	1.3105995	1.3105995
H	-1.8642591	1.8642591	1.8642591
O	1.3105995	-1.3105995	1.3105995
H	1.8642591	-1.8642591	1.8642591
O	-1.3105995	-1.3105995	-1.3105995
H	-1.8642591	-1.8642591	-1.8642591
O	1.3105995	1.3105995	-1.3105995
H	1.8642591	1.8642591	-1.8642591
K	1.2906511	1.2906511	1.2906511
K	-1.2906511	-1.2906511	1.2906511
K	1.2906511	-1.2906511	-1.2906511
K	-1.2906511	1.2906511	-1.2906511

**[RbOH]<sub>4</sub> T<sub>d</sub>**

E(RIMP2)= -398.8200459441      nfc= 4      ZPVE= 0.0484050      nif= 0

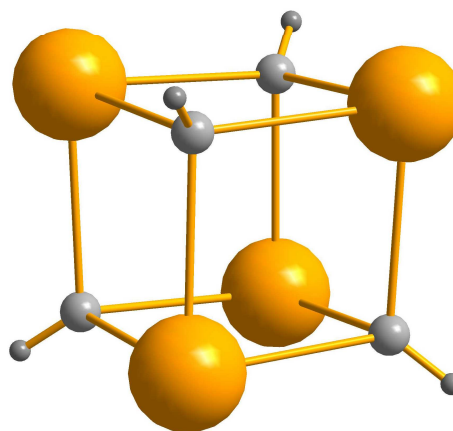
O	-1.3632087	1.3632087	1.3632087
H	-1.9171176	1.9171176	1.9171176
O	1.3632087	-1.3632087	1.3632087
H	1.9171176	-1.9171176	1.9171176
O	-1.3632087	-1.3632087	-1.3632087
H	-1.9171176	-1.9171176	-1.9171176
O	1.3632087	1.3632087	-1.3632087
H	1.9171176	1.9171176	-1.9171176
Rb	1.3818878	1.3818878	1.3818878
Rb	-1.3818878	-1.3818878	1.3818878
Rb	1.3818878	-1.3818878	-1.3818878
Rb	-1.3818878	1.3818878	-1.3818878



**[CsOH]<sub>4</sub> T<sub>d</sub>**

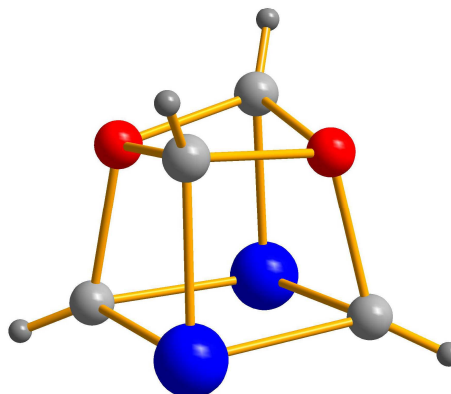
E(RIMP2)= -383.2095975826      nfc= 4      ZPVE= 0.0465497      nif= 0

O	-1.3821085	1.3821085	1.3821085
H	-1.9369233	1.9369233	1.9369233
O	1.3821085	-1.3821085	1.3821085
H	1.9369233	-1.9369233	1.9369233
O	-1.3821085	-1.3821085	-1.3821085
H	-1.9369233	-1.9369233	-1.9369233
O	1.3821085	1.3821085	-1.3821085
H	1.9369233	1.9369233	-1.9369233
Cs	1.4845233	1.4845233	1.4845233
Cs	-1.4845233	-1.4845233	1.4845233
Cs	1.4845233	-1.4845233	-1.4845233
Cs	-1.4845233	1.4845233	-1.4845233

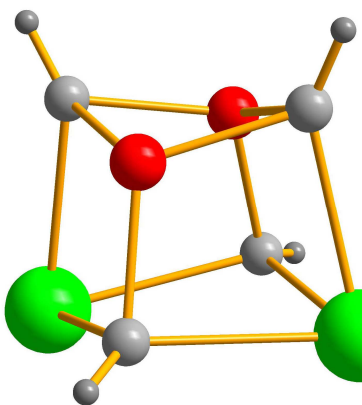
**[LiOH / NaOH]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub>**

E(RIMP2)= -642.3328758282      nfc= 6      ZPVE= 0.0579955      nif= 0

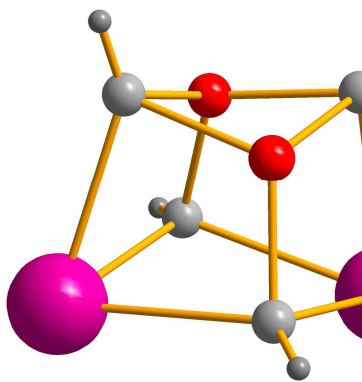
O	0.0000000	-1.4539311	1.3822473
H	0.0000000	-2.0634459	2.1170281
O	0.0000000	1.4539311	1.3822473
H	0.0000000	2.0634459	2.1170281
O	1.6017529	0.0000000	-0.7469408
H	2.4780782	0.0000000	-1.1284554
O	-1.6017529	0.0000000	-0.7469408
H	-2.4780782	0.0000000	-1.1284554
Na	0.0000000	1.5586868	-0.8221307
Li	1.2058201	0.0000000	1.1153835
Na	0.0000000	-1.5586868	-0.8221307
Li	-1.2058201	0.0000000	1.1153835



**[LiOH / KOH]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub>**

E(RIMP2)= -1516.9099603880				nfc= 14	ZPVE= 0.0564259	nif= 0
O	0.0000000	-1.4639497	1.7036107			
H	0.0000000	-1.9005969	2.5543065			
O	0.0000000	1.4639497	1.7036107			
H	0.0000000	1.9005969	2.5543065			
O	1.7263876	0.0000000	-0.4752244			
H	2.6516746	0.0000000	-0.7221285			
O	-1.7263876	0.0000000	-0.4752244			
H	-2.6516746	0.0000000	-0.7221285			
K	0.0000000	1.9218178	-0.7869224			
Li	1.1820005	0.0000000	1.3359293			
K	0.0000000	-1.9218178	-0.7869224			
Li	-1.1820005	0.0000000	1.3359293			

**[LiOH / RbOH]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub>**

E(RIMP2)= -366.0714167319				nfc= 4	ZPVE= 0.0556540	nif= 0
O	0.0000000	-1.4643046	2.0660818			
H	0.0000000	-1.8286713	2.9507825			
O	0.0000000	1.4643046	2.0660818			
H	0.0000000	1.8286713	2.9507825			
O	1.7658563	0.0000000	-0.1266327			
H	2.7022062	0.0000000	-0.3288543			
O	-1.7658563	0.0000000	-0.1266327			
H	-2.7022062	0.0000000	-0.3288543			
Rb	0.0000000	2.0613594	-0.5288939			
Li	1.1750514	0.0000000	1.6618702			
Rb	0.0000000	-2.0613594	-0.5288939			
Li	-1.1750514	0.0000000	1.6618702			

**[LiOH / CsOH]<sub>2</sub> C<sub>2v</sub>**

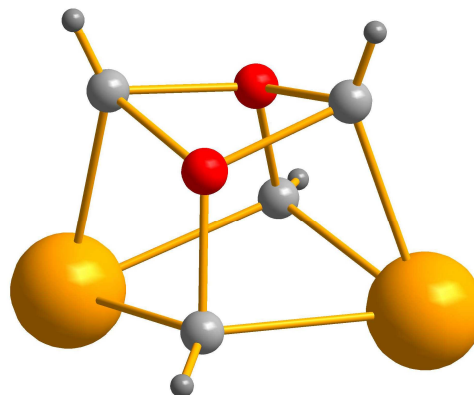
E(RIMP2)= -358.2674760138

nfc= 4

ZPVE= 0.0548006

nif= 0

O	0.0000000	-1.4661824	2.2769791
H	0.0000000	-1.8156779	3.1683614
O	0.0000000	1.4661824	2.2769791
H	0.0000000	1.8156779	3.1683614
O	1.7798884	0.0000000	0.0965096
H	2.7186087	0.0000000	-0.0985779
O	-1.7798884	0.0000000	0.0965096
H	-2.7186087	0.0000000	-0.0985779
Cs	0.0000000	2.2057964	-0.4066234
Li	1.1719821	0.0000000	1.8696694
Cs	0.0000000	-2.2057964	-0.4066234
Li	-1.1719821	0.0000000	1.8696694







# Publikationsliste

Synthesis, Structure, and Reactivity of a Stabilized Calcium Carbene:  $R_2CCa$

Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14676 – 14684.

Isolation of an Intermediate in the Catalytic Trimerization of Isocyanates by a Monomeric Calcium Carbene with Chelating Iminophosphorane Substituents

Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 4144 – 4148.

Syntheses, Structures, and Reactivity of Barium Carbene Complexes with Chelating Bis-iminophosphorano Arms

Orzechowski, L.; Harder, S. *Organometallics* **2007**, *26*, 5501 – 5506.

Superbulky metallocene complexes of the heavier alkaline-earth metals strontium and barium

Orzechowski, L.; Piesik, D. F.-J.; Ruspic C.; Harder, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 4742 – 4746.

Calcium carbene complexes with boranophosphorano side-arms:  $CaC[P(Ph)_2BH_3]_2$

Orzechowski, L.; Jansen, G.; Lutz, M.; Harder, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 2958 – 2964.

Methandiide Complexes ( $R_2CM_2$ ) of the Heavier Alkali Metals (M=Potassium, Rubidium, Cesium): Reaching the Limit?

Orzechowski, L.; Jansen, G.; Harder, S. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3883 – 3887; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3825 – 3829.



# Danksagung

Als erstes danke ich Herrn Prof. Dr. Sjoerd Harder für die Betreuung dieser Arbeit und die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Die ausgiebigen fachlichen Diskussionen und vielen Ratschläge haben sehr zum Gelingen beigetragen. Außerdem möchte ich mich für die Ermittlung der Röntgenstrukturdaten an dieser Stelle bei ihm bedanken.

Des Weiteren danke ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Roland Boese sowie Herrn Dieter Bläser für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Herrn Werner Karow danke ich für die Durchführung der ESI-TOF-MS-Analysen sowie der Möglichkeit zur Diskussion über dieselbigen.

Ich danke Herrn Heinz Bandmann für die Aufnahme der 500 MHz NMR-Spektren und seine ständige Diskussionsbereitschaft. Frau Ursula Giebel danke für die Einweisung am 300 MHz-NMR-Spektrometer und ihre fortwährende Hilfsbereitschaft bei technischen Problemen mit dem Spektrometer.

Ebenfalls danke ich Frau Kerstin Brauner sowie Frau Veronika Hiltenkamp für die Messungen der Elementaranalysen.

Frau Dr. Julie Brettar, Herrn Dr. Frank Buch, Herrn Dirk Piesik, Herrn Sven Range, Herrn Christian Ruspic und Herrn Jan Spielmann danke ich für die zahlreichen fachlichen Diskussionen, sowie für die permanente Hilfsbereitschaft und alles nicht die Chemie betreffende.

Vielen Dank an meine Familie für ihre ständige Unterstützung und ihr Vertrauen in mich. Mein herzlichster Dank gilt meiner Freundin Christiane Lütticke für alles.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Lars Orzechowski  
Schumannstr. 20  
45772 Marl

Geb. am 20.11.1979 in Duisburg  
ledig, deutsch

## Schulbildung

August 1985 – Juni 1996  
Grund- und Realschule in Duisburg  
Abschluss: Fachoberschulreife mit Qualifikation

September 1996 – Juli 1999  
Ausbildung in Duisburg  
Abschluss: staatlich geprüfter Umweltschutztechnischer Assistenten (UTA)  
mit Fachhochschulreife

## Wehrersatzdienst

August 1999 – Oktober 2000  
Wehrersatzdienst bei der Caritas in Duisburg und Marl

## Studium

Oktober 2000 – Juli 2004  
Studium der Chemie an der Fachhochschule Gelsenkirchen Abt. Recklinghausen

Dezember 2004 – Juli 2005  
Vorbereitung zur Promotion

August 2005 – August 2009  
Promotion an der Universität Duisburg-Essen in anorganischer Chemie